

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

Институт природных ресурсов

Направление подготовки (специальность) 18.04.01 Химическая технология

Кафедра Химической технологии топлива и химической кибернетики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Разработка модели реактора цеоформинга в среде HYSYS

УДК 665.633.023.2

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5Б	Чередниченко Ольга Алексеевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ХТТ и ХК	Самборская Марина Анатольевна	К.т.н., доцент		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

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

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент кафедры ЭБЖ	Раденков Тимофей Александрович	Ассистент		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

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

Томск – 2017 г.

Планируемые результаты обучения по ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
Профессиональные компетенции	
P1	Разрабатывать новые технологические процессы, использовать новое оборудование химической технологии, проектировать объекты химической технологии в контексте предприятия, общества и окружающей среды
P2	Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, выводить на рынок новые материалы
P3	Уметь применять знания в области процессов химической технологии для анализа и решения производственных задач
P4	Использовать новейшие достижения химической технологии
P5	Находить организационно – управленческие решения в производственных ситуациях
Универсальные компетенции	
P6	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности
P7	Эффективно работать индивидуально, в качестве члена и руководителя группы, состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности
P9	Демонстрировать глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах устойчивого развития

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

Институт природных ресурсов

Направление подготовки (специальность) 18.04.01 Химическая технология

Кафедра Химической технологии топлива и химической кибернетики

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

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

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

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

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ5Б	Чередниченко Ольге Алексеевне

Тема работы:

Разработка модели реактора цеоформинга в среде HYSYS

Утверждена приказом директора (дата, номер)

13.02.2017 г., № 762/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:

25 мая 2017 г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе

(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).

Объект исследования: процесс превращения углеводородов на цеолитном катализаторе КН-30

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> 1) <i>Введение: актуальность использования цеолитов в химической технологии</i> 2) <i>ТЭО: перспективные процессы переработки углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах</i> 3) <i>Аналитический обзор: схем превращения и кинетических параметров реакций углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах, механизмы дезактивации.</i> 4) <i>Объекты и методы, постановка задачи исследования.</i> 5) <i>Экспериментальная часть: поставка эксперимента по дезактивации катализатора КН-30 на лабораторной установке, моделирование в HYSYS.</i> 6) <i>Анализ результатов.</i> 7) <i>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.</i> 8) <i>Социальная ответственность.</i> 9) <i>Заключение.</i> 10) <i>Список используемой литературы.</i>
--	---

<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> 1) <i>Характеристика объектов исследования</i> 2) <i>Результаты исследования (2л);</i> 3) <i>Чертежи реактора и сепаратора (ВО);</i> 4) <i>Таблицы и диаграммы экономических расчетов.</i>
--	---

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы
(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Доцент кафедры менеджмента Криницына З.В.
Социальная ответственность	Ассистент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Раденков Т.А.
Раздел, выполненный на иностранном языке	к.ф.н., доцент, Сыскина А.А.

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

Схемы превращения, кинетические параметры реакций и механизмы дезактивации цеолитсодержащего катализатора

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	20 февраля 2017 г.
---	---------------------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ХТТ и ХК	Самборская Марина Анатольевна	к.т.н., доцент		20.02.2017 г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5Б	Чередниченко Ольга Алексеевна		20.02.2017 г.

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

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ5Б	Чердниченко Ольге Алексеевне

Институт		Кафедра	ХТТ и ХК
Уровень образования	Магистрант	Направление/специальность	Химическая технология топлива и газа

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

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Стоимость компьютерного оборудования 30000 рублей, базовый оклад работников НИ ТПУ для доцента, к.т.н. 26300 рублей, для ассистентов 17000 рублей</i>
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	-
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	<i>Страховые взносы в размере 30%, ставка отчислений во внебюджетные фонды 27,1%</i>

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	<i>Оценка готовности проекта к коммерциализации, выбор метода коммерциализации для разработанной модели реактора в среде HYSYS</i>
2. <i>Разработка устава научно-технического проекта</i>	<i>Разработка целей и результатов разработанного проекта, выявление заинтересованных лиц, формирование организационной структуры проекта</i>
3. <i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	<i>Определение контрольных событий проекта, составление плана проекта, формирование бюджета НТИ</i>
4. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	<i>Определение сравнительной эффективности разработки модели реактора установки «Цеоформинг» в среде HYSYS в сравнении с аналогами, выполненными в среде PROIIuPetroSim</i>

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. <i>«Портрет» потребителя результатов НТИ</i>
2. <i>Сегментирование рынка</i>
3. <i>Оценка конкурентоспособности технических решений</i>
4. <i>Диаграмма Исикава</i>
5. <i>График проведения и бюджет НТИ</i>
6. <i>Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ</i>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	27.03.17
---	----------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Криницына Зоя Васильевна	К.т.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5Б	Чердниченко Ольга Алексеевна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа 2ДМ5Б	ФИО Чердниченко Ольга Алексеевна
------------------------	--

Институт	ИПР	Кафедра	ХТТ и ХК
Уровень образования	Магистрант	Направление/специальность	Химическая технология топлива и газа

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения:</p> <ul style="list-style-type: none"> – вредных проявлений факторов производственной среды (метеоусловия, вредные вещества, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующие излучения) – опасных проявлений факторов производственной среды (механической природы, термического характера, электрической, пожарной и взрывной природы) – негативного воздействия на окружающую природную среду (атмосферу, гидросферу, литосферу) – чрезвычайных ситуаций (техногенного, стихийного, экологического и социального характера) 	<p>Рабочим местом является производственная площадка установки процесса «Цеоформинг». Потребителями результата данной научно-исследовательской работы являются работники установки «Цеоформинг», которые с помощью разработанной модели могут отслеживать возможные результаты и последствия изменения состава сырья, технологических параметров процесса, а также подбирать оптимальные параметры работы. Это позволит уменьшить риски возникновения чрезвычайных и опасных ситуаций на производстве, а следовательно травматирования работников и возможных аварий.</p>
<p>2. Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме</p>	<p>Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 – 2016 годы. ГН 2.1.6.1338 – 03 “Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест”: Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 17.06.2014 г. № N 37. Постановление Российской Федерации от 10 апреля 2003 г. № 38 “О введении в действие СанПин 2.2.1 / 2.1.1.1200 – 03 “Санитарно - защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов””.</p>

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства) 	<p>Химические вещества, участвующие в модели: бензин, гексан, цеолитсодержащий катализатор. Пути действия на человека: дыхательная, пищеварительная системы, кожные покровы. Средства защиты: герметизация оборудования, защита органов дыхания, кожи.</p>
<p>2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности</p>	<p>Движущие механизмы – насосы, а также аппараты больших размеров. Защита: соблюдение технологического регламента по</p>

<ul style="list-style-type: none"> – 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) 	<p>эксплуатации, системы планово-предупредительного ремонта, применение ограждений и блокировочных устройств. Температура процесса 330-460°С. Защита – применение теплоизоляционных материалов, теплоотражающих и теплопоглощающих экранов.</p> <p>Наличие неисправного оборудования. Защита – изоляция токоведущих частей, установка оградительных устройств, предупредительная сигнализация, предупреждающие плакаты, защитное заземление, зануление. Проведение периодических инструктажей по пожарной безопасности, курение в строго отведенных местах, герметизация оборудования, организация эффективной вентиляции.</p> <p>Ограничение пожара – применение огнетушителей (водяные гидранты, пеногенераторы, песок, кошма и т.д.)</p>
<p>3. Охрана окружающей среды:</p> <ul style="list-style-type: none"> – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды. 	<p>Выбросы от технологических и вентиляционных установок.</p> <p>Сбросы воды от санитарно-бытовых и ремонтных работ (гидравлические испытания). Твердые отходы производства (отработанный катализатор, катализаторная пыль, неисправные детали и узлы установок).</p>
<p>4. Защита в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС на объекте; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий 	<p>Наиболее возможные ЧС для данной производственной площадки – это пожары и взрывы.</p> <p>Для исключения возникновения ЧС необходимо соблюдать меры предосторожности, своевременно производить обучение персонала.</p> <p>Мероприятия, проводимые во время чрезвычайных ситуаций представляют собой проведение спасательных работ и неотложных аварийно-восстановительных работ в очаге поражения.</p>
<p>5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны 	<p>Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ “О специальной оценке условий труда”</p> <p>Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. № 421 – ФЗ о внесении изменений в отдельные законодательные акты РФ в связи с принятием Федерального закона “О специальной оценке условий труда”</p>
<p>Перечень графического материала:</p>	
<p>При необходимости представить эскизные графические материалы к расчётному заданию (обязательно для специалистов и магистров)</p>	

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	24.03.2017
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
	Раденков Тимофей Александрович	Ассистент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5Б	Чередниченко Ольга Алексеевна		

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

Институт природных ресурсов

Направление подготовки (специальность) 18.04.01 Химическая технология

Уровень образования Магистрант

Кафедра Химической технологии топлива и химической кибернетики

Период выполнения осенний / весенний семестр 2016/2017 учебного года

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

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

Срок сдачи студентом выполненной работы:	25.05.2017
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
28.02.2017	<i>ТЭО: перспективные процессы переработки углеводов на цеолитсодержащих катализаторах</i>	12
10.03.2017	<i>Аналитический обзор: схем превращения и кинетических параметров реакций углеводов на цеолитсодержащих катализаторах, механизмы дезактивации.</i>	12
13.03.2017	<i>Постановка задачи исследования</i>	12
17.04.2017	<i>Экспериментальная часть</i>	28
21.04.2017	<i>Социальная ответственность</i>	12
27.04.2017	<i>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</i>	12
15.05.2017	<i>Анализ результатов</i>	22

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ХТТ и ХК	Самборская Марина Анатольевна	к.т.н., доцент		

СОГЛАСОВАНО:

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

Приложение А

Part 2

« Conversion schemes and kinetic parameters of hydrocarbon reactions on zeolite-containing catalysts »

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5Б	Чередниченко Ольга Алексеевна		

Консультант кафедры ХТТ и ХК ИПР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ХТТ и ХК	Самборская Марина Анатольевна	К.т.н., доцент		

Консультант – лингвист кафедры ИЯПР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ИЯПР	Сыскина Анна Александровна	К.ф.н., доцент		

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 107 с., 32 рис., 29 табл., 73 источника, 3 прил.

Ключевые слова: цеоформинг, ценные продукты, цеолитсодержащий катализатор, схема превращения углеводородов, кинетические параметры реакций, термодинамические характеристики, постановка эксперимента, модель реактора, программное обеспечение HYSYS Aspen Tech.

Объектом исследования является процесс превращения нормального гексана на цеолитсодержащем катализаторе.

Цель работы – Разработка модели реактора превращений углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах, расчет и проектирование конструкции реактора.

В процессе исследования использовалась: моделирующая система HYSYS Aspen Tech для моделирования и оптимизации процесса.

В результате исследования был проведен экспериментальный анализ превращения гексана на цеолитном катализаторе КН-30, оценена термодинамическая вероятность протекания реакций, сформирована схема превращений углеводородов, подобраны кинетические параметры, разработана модель, выполнены расчеты и проектирование реактора.

Степень внедрения: Находится на стадии исследования.

Область применения: результаты данной работы могут быть использованы для проектирования установок превращения углеводородов на цеолитах, т.к. получение продуктов с высокой стоимостью и с меньшими капитальными и эксплуатационными затратами является одной из важных задач каждой конкурентно способной компании.

Экономическая эффективность/значимость работы: работа является экономически- и ресурсоэффективной.

В будущем планируется уточнение кинетических параметров реакций и схемы превращений, а также исследование дезактивации цеолитсодержащего катализатора.

Определения

В данной работе применены следующие термины с соответствующими определениями:

Цеолитный катализ: Процесс получения высокооктановых бензинов из прямогонных бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах.

Облагораживание бензиновых фракций: Повышение октанового числа прямогонного бензина.

Цеолитсодержащий катализатор: Каркасные кристаллические алюмосиликаты, имеющие общую формулу $Me_{x/y} [(AlO_2)_x \cdot (SiO_2)_y] \cdot mH_2O$

Математическое моделирование: Метод, позволяющий изучать свойства объектов на математической модели, осуществлять компьютерное прогнозирование оптимальных схем и режимов эксплуатации промышленных установок для сокращения количества стадий масштабного перехода.

Обратная кинетическая задача: задача, когда по известному набору протекающих реакций определяются кинетические параметры.

Обозначения, сокращения

В данной работе применены следующие обозначения и сокращения:

УВ – углеводороды;

ЦСК – цеолитсодержащий катализатор;

ОЧ – октановое число;

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;

ЦК – целевой компонент;

НИР – научно – исследовательская работа;

СО – социальная ответственность;

ЭЧ – экономическая часть;

НИ – научное исследование;

ПДК – предельно – допустимая концентрация;

ППР – планово – предупредительный ремонт;

СЗЗ – санитарно – защитная зона;

ЧС – чрезвычайные ситуации.

Нормативные ссылки

В данной работе использованы ссылки на следующие стандарты:

1. ГОСТ 12.1.005 – 89. Общие санитарно – гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. Поправка к ГОСТ 12.1.005 – 88 от 01.04.2004 [Текст]. – Взамен ГОСТ 12.1.005 – 76. – М: Стандартиформ, 2008. – 50 с.
2. Строительные нормы и правила СНиП 23 – 03 – 2003. Защита от шума. [Текст]. – М: Стандартиформ, 2004. – 25 с.
3. ГОСТ 12.1.012 – 2004. Система стандартов безопасности труда. Вибрационная безопасность. Общие требования. Поправка от 01.07.2009 [Текст]. – М: Стандартиформ, 2010. – 23 с.
4. ГОСТ 12.1.029 – 80. Средства и методы защиты от шума. Классификация. [Текст]. – М: Стандартиформ, 1998. – 3 с.
5. ГОСТ Р 55059 – 2012. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Менеджмент риска чрезвычайной ситуации. Термины и определения [Текст]. – Москва: Стандартиформ, 2014 – 8 с.
6. ГОСТ Р 12.1.009 – 2009. Электробезопасность. Термины и определения.– М. – Из–во стандартов. – 16 с.
7. ГОСТ 51866 – 2002. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия.

Оглавление

Введение.....	18
1 Перспективные процессы облагораживания бензинов на цеолитсодержащих катализаторах.....	20
1.1 Перспективные цеолитсодержащие катализаторы.....	20
1.2 Современные способы и катализаторы получения высокооктановых компонентов.....	21
1.3 Современные процессы переработки углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах.....	26
1.3.1 Каталитический крекинг.....	26
1.3.2 Гидрокрекинг.....	27
1.3.3 Конверсия спиртов в углеводороды.....	29
1.3.4 Синтезы органических соединений с использованием цеолитов.....	30
1.3.5 Процессы облагораживания углеводородных фракций.....	31
1.3.5.1 Процесс «Цеоформинг».....	31
1.3.5.2 Процесс «БИМТ».....	34
1.3.5.3 Процесс «Циклар».....	35
2 Схемы превращения, кинетические параметры реакций и механизмы дезактивации цеолитсодержащего катализатора.....	36
2.1 Превращения углеводородов на цеолитных катализаторах.....	36
2.2 Коксование и дезактивация.....	45
2.2.1 Характеристика кокса.....	46
2.2.2 Параметры, влияющие на коксование.....	47
2.2.2.1 Влияние структуры пор.....	47
2.2.2.2 Влияние активных центров.....	48

2.2.2.3	Влияние рабочего состояния.....	49
2.2.2.4	Влияние природы подачи.....	51
2.2.3	Способы дезактивации.....	52
2.2.3.1	Отравление активных центров.....	52
2.2.3.2	Блокирование пор.....	53
2.2.4	Механизмы формирования кокса на катализаторах.....	54
2.2.4.1	Консекутивная схема образования кокса	55
2.2.4.2	Образование углерода по схеме карбидного цикла.....	57
3	Объекты и методы, постановка задачи исследования.....	59
4	Экспериментальная часть.....	61
4.1	Постановка эксперимента.....	61
4.2	Анализ продуктов.....	62
4.2.1	Разработка модели смесителя.....	62
4.3	Построение модели реактора в HYSYS.....	65
4.3.1	Расчет термодинамических параметров реакций	65
4.3.2	Формирование схемы превращений.....	67
4.3.3	Оценка кинетических параметров.....	67
4.3.4	Моделирование реактора	69
4.4	Проектирование реактора.....	74
4.4.1	Материальный баланс.....	74
4.4.2	Тепловой баланс	75
4.4.3	Аппаратурный расчет	78
4.4.4	Конструктивный расчет.....	81
5	Анализ результатов.....	86
6	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	89
6.1	Предпроектный анализ.....	89
6.1.1	Потенциальные потребители результатов исследования.....	89

6.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	90
6.1.3 Диаграмма Исикава.....	91
6.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	92
6.1.5 Методы коммерциализации результатов научно – технического исследования.....	94
6.2 Инициация проекта.....	94
6.3 Планирование управления научно – исследовательским проектом.....	96
6.3.1 Контрольные события проекта.....	96
6.3.2 План проекта.....	96
6.3.3 Бюджет научно – технического исследования (НТИ).....	99
6.3.3.1 Расчет материальных затрат НТИ.....	99
6.3.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ.....	99
6.3.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы.....	100
6.3.3.4 Дополнительная заработная плата научно – производственного персонала.....	102
6.3.3.5 Отчисления на социальные нужды.....	103
6.3.3.6 Накладные расходы	104
6.3.3.7 Организационная структура проекта.....	105
6.3.3.8 Матрица ответственности.....	106
6.3.3.9 План управления коммуникациями проекта.....	106
6.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	107
7 Социальная ответственность.....	110
7.1 Анализ выявленных вредных факторов производственной проектируемой среды.....	110
7.1.1 Характеристика вредных факторов производственной среды.....	110

7.1.2 Характеристика используемых веществ.....	111
7.1.3 Микроклимат.....	112
7.1.4 Освещенность.....	113
7.1.5 Производственный шум.....	114
7.1.6 Производственная вибрация.....	114
7.2 Анализ опасных факторов производственной среды.....	116
7.2.1 Механические опасности.....	116
7.2.2 Электробезопасность.....	116
7.2.3 Термические опасности.....	117
7.2.4 Пожаровзрывобезопасность.....	118
7.3 Охрана окружающей среды.....	119
7.4 Защита в чрезвычайных ситуациях.....	120
7.5 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	121
Заключение	123
Список использованной литературы.....	124
Приложение А.....	133
Приложение Б.....	154
Приложение В.....	157

Введение

Основными проблемами современной нефтеперерабатывающей промышленности в России являются низкая глубина переработки нефти и низкое качество получаемых продуктов. Углубление процесса переработки нефти, повышение степени ее использования и повышение выхода ценных товарных нефтепродуктов – высококачественного моторного топлива и химических продуктов, стало в наше время одним из актуальнейших направлений развития технологии переработки нефти. Основными путями совершенствования являются строительство новых установок, позволяющих получать высококачественные продукты и модернизация действующих нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ).

Эффективность нефтепереработки в значительной степени определяется уровнем и качеством используемых катализаторов. Использование катализаторов, содержащих цеолиты в качестве носителей или активных агентов, является неотъемлемой частью современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Цеолитные катализаторы дают возможность получения бензинов с высоким октановым числом, а также более чистого топлива и смазочных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Цеолитный катализ позволяет перерабатывать негидроочищенное сырье, не имеет в своем составе драгоценных металлов, элементов, которые вызывают коррозию аппаратуры и является экологически чистым. Низкие эксплуатационные расходы и капитальные вложения, простота технологии, меньшая взрыво- и пожароопасность из-за отсутствия водорода, а также низкая чувствительность катализатора к качеству сырья делают процессы переработки на цеолитах эффективными и привлекательными для реализации.

Получение ценных продуктов, с высокой добавленной стоимостью, соответствующих мировым стандартам качества, с меньшими капитальными и

эксплуатационными затратами является одной из важных задач каждой конкурентоспособной компании и производства.

Разработка новых эффективных процессов переработки углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах требует качественной проработки данных и подробного экспериментального изучения механизма, кинетики и термодинамики протекающих реакций. После детального анализа полученных в ходе исследования результатов, для осуществления корректного масштабного перехода от лабораторной установки к промышленной, целесообразно применять математическую модель.

1 Перспективные процессы переработки углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах

1.1 Перспективные цеолитсодержащие катализаторы

Уменьшить содержание бензола и олефинов в бензинах при неизменном октановом числе возможно за счет развития новых технологий и катализаторов. Среди вторичных процессов переработки углеводородного сырья (каталитический риформинг, изомеризация и др.) практический интерес представляют процессы безводородной каталитической переработки бензиновых фракций на высококремнеземных цеолитах. Процесс переработки низкооктановых прямогонных нефтяных или газоконденсатных бензинов в высокооктановые основан на способности цеолитов группы пентасилов, не содержащих благородных металлов, превращать низкооктановые углеводороды бензиновых фракций (парафины и нафтены) в высокооктановые (арены и углеводороды изо-строения).

По сравнению с другими типами катализаторов, цеолиты обладают исключительными свойствами в отношении как активности, так и селективности из-за их способности адсорбировать и трансформировать молекулы во внутреннем объеме пор. Важным классом реакций превращения цеолитов являются реакции кислотного катализа. Цеолиты часто используют во многих органических реакциях, в том числе крекинга сырой нефти, изомеризации и синтеза топлива. Для всех этих типов реакций основное преимущество заключается в уникальной микропористой структуре, используемого цеолита[1].

Тетраэдры из оксидов кремния и алюминия расположены так, что цеолиты имеют открытые участки структуры. Это и создает систему пор с высокой удельной поверхностью. Химическая формула первичной структурной единицы – тетраэдров кремния и алюминия – представлена на рисунке 1.

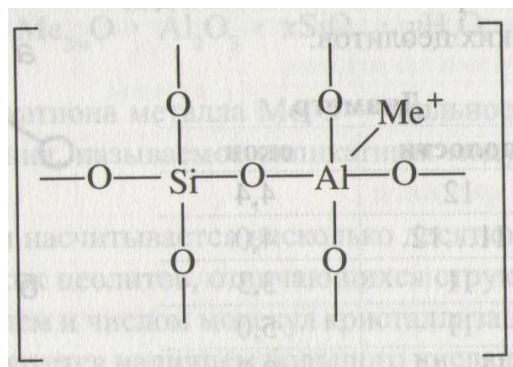


Рисунок 1 – Химическая формула первичной структурной единицы[1]

Тетраэдры с ионами Si^{4+} электрически нейтральны, а тетраэдры с ионами трехвалентного алюминия Al^{3+} имеют заряд минус единица, который нейтрализуется положительным зарядом катиона металла Me^+ .

Наличие заряженных ионов алюминия на поверхности цеолита (центры Бренстеда) и обуславливает кислотные свойства и, следовательно, его каталитическую активность[1].

Выдающаяся роль цеолитов в катализе началась около 45 лет назад с введения первых синтетических цеолитов. Здесь прорывом стало промышленное применение искусственных цеолитов X и Y в процессах крекинга тяжелой сырой нефти в более легкие ценнейшие продукты, что в результате способствовало значительному увеличению выхода бензина.

В настоящее время, синтетические цеолиты применяются в промышленности как катализаторы многочисленных реакций, главным образом в области нефтепереработки и нефтехимии. Два основных каталитических процесса в нефтяной промышленности, в которых используются цеолиты - это каталитический крекинг и гидрокрекинг тяжелых нефтяных фракций на катализаторах, содержащих цеолит Y в качестве основного компонента[2].

1.2 Современные способы и катализаторы получения высокооктановых компонентов

Современные отечественные процессы производства моторного топлива направлены на углубление процесса переработки нефти и вовлечение новых нетрадиционных источников углеводородного сырья с целью увеличения

объемов производства топлива при экономии сырьевых ресурсов. Уровень промышленных технологий (экономичность, количество промежуточных стадий, полнота использования сырья, качество получаемой продукции), как правило, определяются уровнем и качеством используемых катализаторов.

В настоящее время существует много способов получения высокооктанового бензина с применением катализаторов, содержащих цеолиты в качестве носителей или активных агентов.

Способ получения цеолитсодержащего катализатора и способ переработки прямогонного бензина в высокооктановый компонент бензина с пониженным содержанием бензола известны из патента РФ №2498853[3]. Цеолитсодержащий катализатор содержит высококремнеземный цеолит типа H-ZSM-5 с силикатным модулем $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30\div50$, в качестве модифицирующего компонента содержит металл, по крайней мере, один из группы: медь, вольфрам, молибден, введенный в высококремнеземный цеолит в виде наноразмерных порошков металлов, в количестве 1,0÷3,0 мас.%; катализатор сформирован в процессе термообработки. Процесс переработки прямогонного бензина в высокооктановый компонент бензина с пониженным содержанием бензола проводят при 350÷425°C, объемной скорости 1,0÷2,0 ч⁻¹ и давлении 0,1÷1,0 Мпа. Октановое число продукта по исследовательскому методу (ИОЧ) до 99,9.

Из патента РФ №2323778[4] известен способ приготовления цеолитного катализатора и превращения на нем прямогонной бензиновой фракции нефти в высокооктановый компонент бензина. Описан цеолитный катализатор, который включает в свой состав высококремнеземный цеолит с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=60$ и остаточным содержанием Na_2O не более 0,02 мас.%, модифицированный металлами, при этом металлы Pt, Ni, Zn или Fe входят в состав катализатора в виде наноразмерных порошков, содержание указанных металлов в катализаторе составляет не более 1,5 мас.%. Технический результат относительно способа, основанного на использовании предлагаемого цеолитного катализатора для превращения прямогонных бензиновых фракций

нефтей в высокооктановые компоненты бензинов, достигается путем пропускания паров прямогонной бензиновой фракции нефти (сырье) через слой катализатора, нагретого до температуры 300-400°C, при нагрузке катализатора по сырью 2 ч⁻¹ и атмосферном давлении.

В патенте РФ №2284343[5] описан способ получения высокооктановых бензинов. Предлагаемое изобретение с использованием модифицированного цеолитного катализатора позволяет с высоким выходом перерабатывать в бензин различные виды низкооктанового топлива (газовые конденсаты, прямогонные бензины, пентан-гексановую фракцию), совместно с кислородсодержащими органическими соединениями, при этом достигается увеличение октанового числа топлива на 15-25 пунктов, при содержании бензола в бензине не выше 1,5%. Процесс осуществляют при температуре 380-420°C, давлении 5-20 атм и объемной скорости подачи реакционной смеси – 0,5-2 ч⁻¹.

Способ получения высокооктанового бензина и ароматических углеводородов известен из патента РФ №2010837[6]. Каталитическому риформингу подвергают отдельно широкую и узкую бензиновые фракции, содержащие преимущественно углеводороды C₇-C₁₀ и C₆-C₇ соответственно. Переработку проводят в присутствии катализатора, содержащего цеолиты пентасил и/или эрионит, при давлении риформинга узкой фракции и 250 – 460°C, и соотношении водородсодержащего газа к смеси узкой бензиновой и бензолсодержащей фракции 700 – 2000 н. об. /об., из полученного продукта экстракцией или экстрактивной ректификацией выделяют низкомолекулярные ароматические углеводороды. Жидкий продукт после экстракции полностью или частично смешивают с жидкими продуктами риформинга широкой бензиновой фракции после выделения бензольной фракции. Предлагаемый способ обеспечивает получение бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов при практическом отсутствии бензола без существенного снижения или с повышением их

октанового числа. Одновременно возрастает выпуск наиболее ценных ароматических углеводородов.

Существует способ получения цеолитсодержащего катализатора и способ превращения низкооктановых бензиновых фракций в высокооктановый бензин без- и в присутствии водорода. Так, в патенте РФ №2480282[7], описан цеолитсодержащий катализатор для превращения низкооктановых бензиновых фракций в высокооктановый бензин, содержащий цеолит ZSM-5 с силикатным модулем $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30-80$ моль/моль, и в качестве элементов структуры цеолита, по меньшей мере, оксид ниобия, и/или молибдена, и/или оксид кобальта или смесь оксидов этих металлов, или смесь оксида или оксидов этих металлов и оксида циркония при следующем содержании компонентов, масс %: цеолит – 70,00-90,0; ZrO_2 0-3,00; Nb_2O_5 0-3,00; MoO_3 0-3,00; CoO 0-2,00; Na_2O 0,03-0,10; связующий компонент – остальное. Технический результат относительно способа, основанного на использовании предлагаемого цеолитсодержащего катализатора для превращения низкооктановых бензиновых фракций в высокооктановый бензин, достигается путем пропускания паров прямогонных бензиновых фракций (сырье) через стационарный слой катализатора, нагретого до температуры 330-420°C, при нагрузке катализатора по сырью 1-4 ч⁻¹, в отсутствие водорода или при дополнительной подаче в реакционную зону водорода с объемной скоростью 50-150 ч⁻¹, с выходом целевого продукта не менее 57%.

В патенте РФ №2446882[8] описан цеолитсодержащий катализатор, способ его получения и способ конверсии прямогонной бензиновой фракции в высокооктановый компонент бензина с низким содержанием бензола. Процесс конверсии проводят при 350÷425°C, объемной скорости 1,0-2,0 ч⁻¹ и давлении 0,1÷1,0Мпа. Используется катализатор, содержащий высококремнеземный цеолит типа H-ZSM-5 с силикатным модулем $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30\div50$, в количестве 97,0÷99,0 мас.% и модифицирующий компонент – металл, по крайней мере, один из группы: медь, вольфрам, молибден, введенный в высококремнеземный

цеолит в виде наноразмерных порошков указанных металлов, в количестве $1,0 \div 3,0$ мас.%. Катализатор сформирован в процессе термообработки.

Из патента РФ №2334781[9] известен способ получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов. Прямогонную бензиновую фракцию при избыточном давлении нагревают, затем испаряют и перегревают до температуры переработки. Перегретое сырье подвергают контактированию со стационарным слоем периодически регенерируемого цеолитсодержащего катализатора, со структурой ZSM-5 или ZSM-11, при избыточном давлении и температуре 320–480°C. Продукты реакции охлаждают и конденсируют в теплообменной аппаратуре и разделяют в сепараторе с выделением углеводородных газов и жидкого нестабильного катализата. Нестабильный катализат нагревают до 120°C и подают в ректификационную колонну-стабилизатор, где происходит его стабилизация – удаление растворенных газов. Низом колонны-стабилизатора отводят стабильный катализат, который направляют во 2-ю ректификационную колонну, где происходит отделение верхом колонны высокооктанового бензина (фр. <205°C) и кубом колонны – остаточной фракции (фр. >160°C).

В патентах 2163624 [10], 2191204[11], 2304608[12] описаны способы получения высокооктановых бензинов (компонентов), соответствующих ГОСТам, из низкооктановых бензиновых фракций различного происхождения (газовые бензины, газовые конденсаты, нефти) без введения каких-либо добавок или компаундирования, процесс проводится на цеолитном катализаторе КН-30. Данный катализатор выпускается по ТУ 2177-011-07622236-2008, для использования в процессе «Цеоформинг». Катализатор создан на основе экологически чистой высококремнезёмистой цеолитной системы, не содержит тяжёлых металлов, не обладает взрывоопасными и пирофорными свойствами[13].

1.3 Современные процессы переработки углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах

1.3.1 Каталитический крекинг

Каталитический крекинг - самый большой по объемам производства химический процесс. Сырьем служат фракции, кипящие при $T > 360^{\circ}\text{C}$. Процесс проводят в реакторе высотой 30-35 м (или в нескольких реакторах высотой по 10 м) при $450\text{-}520^{\circ}\text{C}$ и атмосферном или повышенном давлении (до 0,4 МПа)[14].

При этом протекают крекинг парафинов и нафтенов до олефинов и парафинов, изомеризация, деалкилирование, расщепление боковых цепей и перераспределение алкильной группы ароматических соединений, диспропорционирование олефинов, перераспределение водорода, полимеризация и конденсация, коксообразование - образование полиалкилароматических соединений и графитоподобных агломератов. Продуктами при общей степени превращения $\sim 70\%$ являются газ (до 20%), бензин (до 50-60% с октановым числом (ОЧ) до 80), легкий и тяжелый газойли (до 30%). Данные параметры продуктов процесса зависят от самого сырья, условия проведения процесса и состава катализатора. Установлено, что все процессы начинаются атакой протона структурных гидроксильных групп катализатора молекулой углеводорода, в результате чего образуются карбокатионы. Присоединение протона к олефину приводит к образованию иона карбения, несущего положительный заряд и способного быстро расщепляться или изомеризоваться. Именно данной способностью к изомеризации объясняется высокое октановое число бензина каталитического крекинга.

Процесс проводят в лифт-реакторах, в которые сырье вместе с катализатором обычно поступают снизу, а продукты и катализатор отводятся из верхней части реактора. Для обеспечения потока и равномерного перемешивания катализатор должен иметь малый размер частиц. Изготавливают микросферические частицы, средний диаметр которых составляет 60 мкм. Частицы размером до 40 и свыше 105 мкм удаляют, так как

слишком малые частицы будут уноситься из реактора вместе с продуктами, а крупные не обладают достаточной прочностью, чтобы избежать истирания в потоке. За счет протекающих одновременно с крекингом процессов полимеризации образуется кокс и катализатор теряет активность, поэтому время пребывания в реакторе ограничено секундами. На выходе катализатор отделяется от смеси углеводородов, и после обработки водяным паром для удаления более легко летучей части полимерных отложений поступает в регенератор, в котором при 650-670°C в атмосфере воздуха проводят выжигание кокса, а выделяющееся при этом тепло используют для нагрева сырья.

Существует два варианта каталитического крекинга: преимущественное получение бензина (США) или котельного топлива и олефинов для нефтехимического синтеза (Европа и Япония). Для повышения выхода легких олефинов (для получения полипропилена) в катализатор включают цеолит типа ZSM-5. Это уменьшает крекинговую активность, но превращение n-парафинов в узких порах пентасила повышает выход изо-углеводородов. Поэтому сейчас около 50% установок в Европе и на Среднем Востоке используют добавки ZSM-5[14].

Задачей разработок по созданию новых катализаторов является обеспечение максимального выхода ценных компонентов (бензина или нефтехимического сырья) при образовании минимального количества кокса, сгорание которого в регенераторе обеспечивает энергией технологический процесс.

1.3.2 Гидрокрекинг

Гидрокрекинг – второй по объему производства продукции и использованию в качестве катализатора цеолитов процесс, продуктами которого являются бензин, легкие углеводороды, дизельное и реактивное топлива. Часть продуктов процесса поступает на установки каталитического крекинга. Сырьем для гидрокрекинга служит в основном вакуумный газойль (поскольку в этой фракции содержание вредных примесей выше, чем в сырье

крекинга, здесь обязательна стадия гидроочистки). Процесс проводят под давлением водорода (5-30 МПа) при 350-450°C, в реакторах с неподвижным слоем катализатора. Поэтому требования к механической прочности катализатора менее жесткие.

Основные реакции гидрокрекинга - образование карбкатиона, его превращения (изомеризация, крекинг) и гидрирование непредельных продуктов. Все реакции, за исключением гидрирования, близки по механизмам к крекингу, то есть эти стадии ускоряются кислотными центрами. В качестве кислотной основы для катализатора используют аморфные алюмосиликаты, морденит и чаще цеолит Y (или USY), ионы Na, в которых примерно поровну замещены на протоны и катионы РЗЭ. Гидрирование требует введения металлов. В качестве гидрирующего компонента раньше использовали Pt (от 0,01 до 6%), а сейчас применяют более дешевые компоненты, например сочетание оксидов Co и Mo (до 30%). Содержание оксидов определяется составом используемого сырья, технологическим режимом ведения процесса и целевыми продуктами.

Чтобы повысить способность катализатора к крекингу его часто предварительно сульфидируют высокотемпературной обработкой H₂S или тиофеном. При этом образуются дополнительные протоно-донорные центры. Для обеспечения механической прочности, равномерного распределения микрокристаллов цеолита, подвода и отвода вещества и тепла в состав катализатора вводят аморфные оксид алюминия или алюмосиликат.

Существует множество катализаторов гидрокрекинга, но, влияние состава различных добавок и компонентов на общие свойства катализатора еще не изучено, хотя некоторые зависимости уже приведены в некоторых работах. Так, в совместных работах химического факультета МГУ и Института нефтехимического синтеза РАН показано, что активностью и селективностью катализаторов гидрокрекинга управляет кислотная составляющая катализатора. Оптимизация состава катализатора в настоящее время является актуальной научной задачей[14].

1.3.3 Конверсия спиртов в углеводороды

В начале 70-х годов в связи с нефтяным кризисом начали проводиться исследования по созданию технологии переработки спиртов в углеводороды, поскольку способы получения метанола из угля или природного газа, а также этанола из биомассы хорошо отработаны.

При дегидратации метанола на кислотных центрах пентасила первой стадией является получение диметилового эфира, который до 300°C остается основным продуктом. При 350-400°C происходит дальнейшая потеря воды с получением этилена и пропилена, которые в последующих реакциях полимеризации и изомеризации образуют широкий набор олефинов, парафинов и алкилароматических соединений; их содержание зависит от условий проведения процесса. Так, при дегидратации этанола на цеолите HZSM-5 при 375°C при степени превращения более 99% получают около 37% воды и 63% углеводородов (около 58% газы вплоть до C₄ и 42% фракции C₅ и выше, в том числе и алкилароматические углеводороды). Наиболее полное превращение спирта (до 100%) достигается при соотношении Si / Al от 19 до 27[14].

Увеличение температуры приводит к росту ароматических соединений и легких олефинов. Рост давления также повышает выход ароматических соединений. Введение в цеолит катионов Mg, Zn может изменить диаметр каналов и тем самым изменить селективность катализатора. На количество и состав продуктов оказывает существенное влияние и устройство реактора. Так, в реакторе с кипящим слоем катализатора (Германия) получают больше олефинов, а на выходе из реактора с неподвижным слоем (Новая Зеландия) - больше бензина, то есть, изменяя состав катализатора и технологические параметры, можно целенаправленно влиять на состав получаемых продуктов. Но в настоящее время процесс не представляется экономически выгодным и только приблизительно 1% бензина получают этим методом. Однако в Новой Зеландии таким способом производят до 720 тыс. т бензина в год, что

удовлетворяет около трети потребности страны, а часть продукции даже отправляется на экспорт.

Но для получения ароматических углеводородов и проведения различных синтезов, подробно рассмотренных в [15], конверсия метанола представляет интерес уже сейчас, в частности и потому, что в продуктах крекинга на цеолитах Y содержание олефинов мало.

1.3.4 Синтезы органических соединений с использованием цеолитов

Получение высокооктановых добавок к бензину. Бензин каталитического крекинга хотя и имеет высокое ОЧ (~ 80), но для использования в современных двигателях его улучшают, добавляя соединения с большим ОЧ. Такие добавки получают изомеризацией n-парафинов, алкилированием изобутана бутиленом и в более сложных синтезах.

Для алкилирования обычно используют кислоты H₂SO₄ или HF, что нежелательно. Сейчас разработан метод получения алкилата с высокой селективностью и выходом, близким к теоретическому, на цеолите бета (HBEA), аналогичном по структуре пентасилам. Высоким ОЧ обладает метил-трет-бутиловый эфир. Получают его изомеризацией бутена в изобутен на феррьерите и затем взаимодействием с метанолом на ZSM-5. Используют и метилизобутилкетон, получаемый из ацетилен и H₂ на Pt-HZSM-5[14].

Получение изопропилбензола, полупродукта для получения фенола, ацетона и α-метилстирола, проводят алкилированием бензола пропиленом с AlCl₃ или H₃PO₄. Эти неудобные катализаторы можно заменить цеолитом бета (до 93% конверсии с высокой селективностью). Более узкие каналы цеолита бета препятствуют получению молекул диалкилбензолов, образование которых на фожазите делает его непригодным.

Цеолиты способны быть активными и селективными катализаторами гидратации и дегидратации, гидролиза. Нанесение металлов делает цеолиты катализаторами окислительно-восстановительных процессов. Дегидрогенизацию α-лимонена (получение п-цимола) проводят на цеолитах типа ZSM-5 и Y с нанесенным Pd. А MoMCM-41 стабилен и активен в

окислении циклогексанола и циклогексена H_2O_2 . Титанзамещенные цеолиты (морденит, бета, Y, пентасилы) проявляют активность в жидкофазном окислении спиртов, циклогексена, а MoY - в окислительном аминировании толуола. Цеолиты также могут быть использованы как катализаторы полимеризации – образование стирола на Y- и бета-цеолитах.

В настоящее время разрабатывают различные способы превращений на цеолитных катализаторах, которые позволят сочетать воздействие разных способов управления химическими процессами. Так, на BaY и CaY проводят фотохимическое окисление пропана O_2 в ацетон со степенью превращения $> 50\%$ без образования побочных продуктов. Этан на CaY селективно и полно фотохимически окисляется в ацетальдегид[14].

1.3.5 Процессы облагораживания углеводородных фракций

1.3.5.1 Процесс «Цеоформинг»

Процесс цеоформинга – промышленно освоенная технология производства высокооктановых бензинов на цеолитных катализаторах, разработана научно – инженерным центром “Цеосит” Объединенного института катализа им. Г. К. Борескова.

В этом процессе на цеолитных катализаторах в высокооктановые бензины перерабатываются прямогонные бензиновые фракции с температурой конца кипения до $200^\circ C$. Цеоформинг основан на применении катализаторов, которые приготовлены на основе синтетических высококремнеземных цеолитов, обладающих кислотно – основным действием.

При превращении УВ фракций с ужесточением режима переработки, например, при повышении температуры реакции, вследствие повышения газообразования выход бензиновых фракций снижается. Однако, при этом состав получаемых бензинов кардинально меняется: снижается содержание н-парафинов и нафтенов и возрастает доля высокооктановых компонентов – изо-

парафинов и ароматических УВ, в результате чего происходит повышение октанового числа УВ фракций от 40-60 ММ до 85-88[16].

Выход бензина, полученного в процессе цеоформинга, с фиксированным групповым составом и, как следствие, октановым числом, зависит от состава исходного сырья и при переработке прямогонных бензиновых фракций нефти и газовых конденсатов различных месторождений может существенно различаться.

Большим достоинством применяемого при цеоформинге катализатора является его стойкость к сернистым соединениям, всегда присутствующим в нефтях и газовых конденсатах. Сероорганические соединения сырья на катализаторах КН-30 превращаются в парафиновые, ароматические УВ и сероводород в результате последовательно протекающих реакций [16]. Первыми из них являются реакции разрыва С – S – связи меркаптанов, сульфидов, тиофенов и их производных, в результате которых образуются молекулы сероводорода и промежуточных олефинов, которые далее превращаются в парафиновые и ароматические углеводороды, а сероводород отделяется вместе с побочными продуктами процесса – газами С₁ – С₄[17].

Технологическая схема установки цеоформинга[18] представлена на рисунке 2.

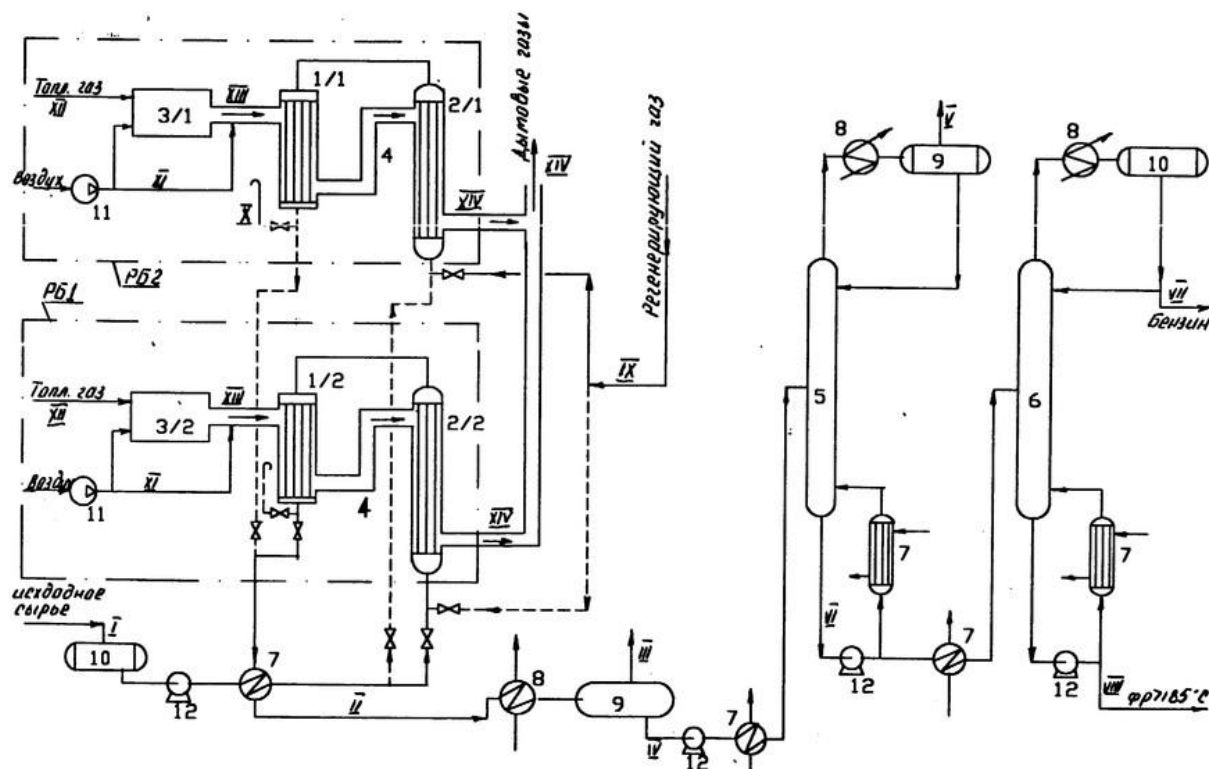


Рисунок 2 – Схема установки цеоформинга[18].

1 – кожухотрубчатый реактор; 2 – кожухотрубчатый теплообменный аппарат испаритель-перегреватель; 3 – теплогенератор; 4 – газоход; 5,6 – ректификационные колонны; 7 – теплообменники и подогреватели; 8 – холодильники и конденсаторы; 9 – сепараторы; 10 – емкости; 11 – воздуходувки; 12 – насосы; РБ-1, РБ-2 – реакторные блоки;

I – исходное сырье прямогонная бензиновая фракция; II – продукты реакции; III, V – углеводородные газы; IV – нестабильный катализат; VI – стабильный катализат; VII – высокооктановый бензин; VIII – остаточная фракция катализата; IX – регенерирующий газ; X – газы регенерации; XI – воздух; XII – топливный газ; XIII – газовый теплоноситель; XIV – оработанный теплоноситель

В результате переработки прямогонной бензиновой фракции с октановым числом 57 ММ на установке указанным способом из исходного сырья получают высокооктановую бензиновую фракцию 35-195°С 60,7 %масс; остаточную фракцию > 180°С 2,8%масс; углеводородные газы 36,5%масс. Бензиновая фракция имеет октановые числа 85,4 ММ и 93,8 ИМ и содержит

8,1% масс н-парафинов, 41,3% масс изопарафинов и нафтенов, 50,6% масс ароматических углеводородов C₆-C₁₀ (в т.ч. C₆ – 3,5%; C₇ – 14,6%; C₈ – 21,6%; C₉ – 10,2%; C₁₀ – 0,7%); суммарный выход ароматических углеводородов 30,7 % масс.

Использование цеолитных катализаторов в процессе переработки углеводородного сырья является одним из современных способов повышения качества топлива. Цеолитный риформинг не требует наличия водородсодержащего газа, платиносодержащих катализаторов, предварительной гидроочистки и перегонки сырья.

Относительно низкие эксплуатационные затраты и капитальные вложения для установок цеоформинга, а также простота технологии процесса, его меньшая взрыво – и пожароопасность из – за отсутствия водорода, низкая чувствительность катализатора к составу и качеству сырья, делают процесс рентабельным и более предпочтительным для реализации.

1.3.5.2 Процесс «БИМТ»

БИМТ – каталитическая технология одностадийной переработки средних нефтяных дистиллятов или нестабильных газовых конденсатов в высокооктановые бензины, зимнее и арктическое дизельное топливо и сжиженный газ C₃ -C₄[19].

Процесс осуществляют в проточном реакторе со стационарным слоем цеолитного катализатора КН-30, не требующего введения водорода извне и не содержащего благородные металлы.

Сырьем процесса могут быть нестабильные газовые конденсаты или прямогонные нефтяные фракции НК-35 до КК – (350 – 370°С) без предварительной их разгонки. Технология прошла опытно-промышленные испытания.

Технология позволяет получать высокосортные моторные топлива, соответствующие современным мировым стандартам, не требует разработки

нестандартного оборудования и может быть осуществлена на оборудовании, имеющемся на НПЗ, ГПЗ или НХК.

Содержание общей серы в сырье не лимитируется. При переработке газовых конденсатов обеспечивает увеличение выхода бензина до 20–25% по сравнению со стандартной схемой переработки. Выход жидких фракций не менее 85% (соотношение между бензиновой и дизельной фракциями зависит от состава исходного сырья и режима проведения процесса).

Октановое число получаемых бензинов от 80 до 95 пунктов по исследовательскому методу. Содержание серы в бензине менее 0,01% масс. Содержание бензола в бензине составляет менее 1% при общем содержании ароматических углеводородов не выше 30 – 40%.

Температура застывания дизельного топлива ниже минус 35°C. Цетановое число дизельного топлива 50–55пп. Содержание серы в дизельном топливе менее 0,05% масс[19].

1.3.5.3 Процесс «Циклар»

Процесс разработан компаниями ЮОП (UOP) и Бритиш Петролеум (British Petroleum). Сырьем для процесса являются алканы и алкены состава C₃-C₅. В качестве катализатора используется цеолит типа MFI, модифицированный Ga. Температура процесса 475-575°C, давление – 2-10 атм. Из-за высокой скорости закоксовывания катализатора требуется непрерывная регенерация катализатора, которая достигается за счет системы последовательных реакторов. Состав продуктов реакции слабо зависит от состава исходного сырья, в качестве которого используется пропан-бутановая фракция. Состав продуктов следующий: арены – до 64 %, H₂ – 6 %, топливный газ – около 30 %. В аренах преобладают толуол и бензол (до 41 % и до 31 %, соответственно). Конечный целевой продукт можно использовать в качестве сырья для нефтехимической промышленности или в качестве ВОК моторных топлив. Данная технология была опробована на опытно промышленной установке компании Бритиш Петролеум[20].

2 Схемы превращения и кинетические параметры реакций углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах

2.1 Превращения углеводородов на цеолитных катализаторах

Механизм и кинетика превращений УВ на ЦСК описаны в многочисленных работах. На цеолитсодержащих катализаторах протекают такие реакции, как: алкилирование ароматических соединений олефинами, ароматизация углеводородов, каталитический крекинг парафинов, гидрокрекинг, циклизация и изомеризация. Подробно рассмотрим каждый тип реакций и их механизм.

Согласно [21, 22, 23] на цеолитных катализаторах протекают реакции алкилирования. Цеолиты в кислой форме ускоряют реакции алкилирования ароматических соединений олефинами. Цеолиты, модифицированные катионами переходных металлов, например кобальта или никеля, проявляют бифункциональный эффект: наряду с реакциями алкилирования идут реакции димеризации олефинов с последующим алкилированием ароматических углеводородов образующимися димерами.

Первым этапом является реакция между бензолом и этиленом, с образованием этилбензола (рис. 3а) далее этилбензол может дополнительно вступать в реакцию с этиленом, образуя диэтилбензол (рис. 3 б) и триэтилбензол (рис. 3 в). Более поздние реакции известны как полиалкилирование и продукты этих реакций полиэтилбензолы. Впоследствии, трансалкилирование полиэтилбензолов может иметь место до тех пор, пока термодинамическое равновесие не будет достигнуто (рис. 3г, д).

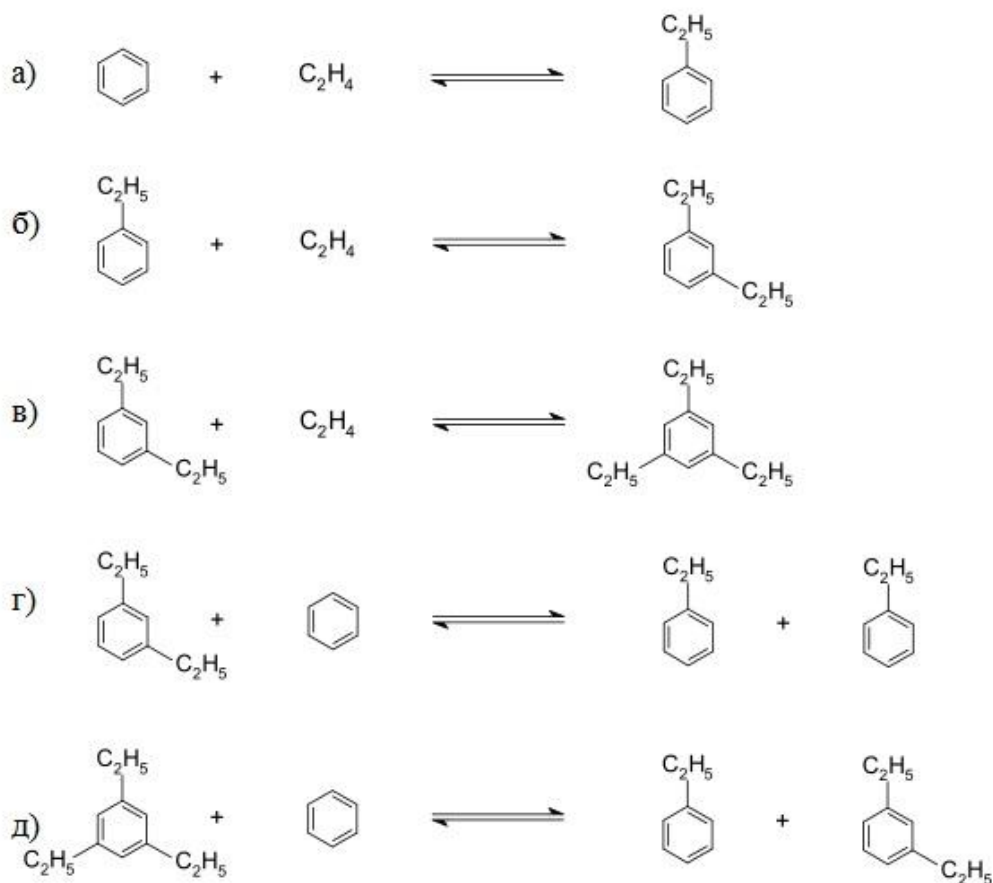


Рисунок 3 –Алкилирование бензола этиленом на цеолитных катализаторах: а) получение этилбензола; б) и в) получение ди- и триэтилбензола; г) и д) трансалкилирование полиэтилбензолов[21].

Кроме того, возможны реакции алкилирования бензола этаном с образованием толуола и метана (рис. 4 а), а также трансалкилирование этилбензола (рис. 4 б).

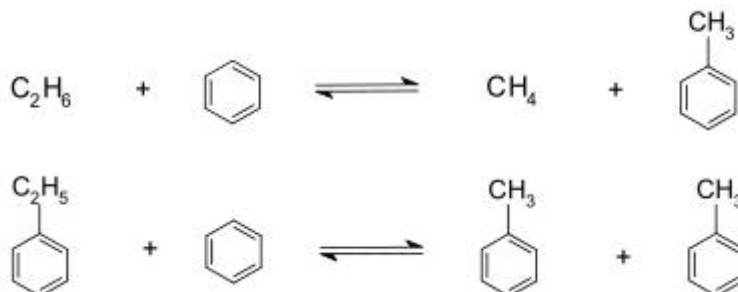


Рисунок 4– Реакции алкилирования: а) получение толуола и метана; б) трансалкилирование этилбензола[21].

Реакции ароматизации углеводородов протекают следующим образом. На цеолитах вероятным первым этапом превращения являются реакции расщепления парафина на ненасыщенные фрагменты и последующие реакции перераспределения водорода по схеме (рис.5)[22].

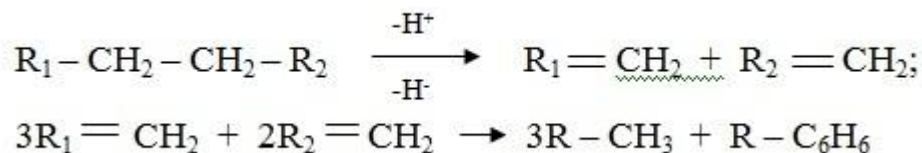


Рисунок 5 – Схема ароматизации углеводородов[22].

В результате реакций переноса водорода 60% продуктов первичной реакции крекинга должно перейти в насыщенные парафины и только около 40 вес.% – в ароматические соединения.

Крекинг парафинов протекает с образованием углеводородов меньшей молекулярной массы по обобщенной схеме (рис. 6):

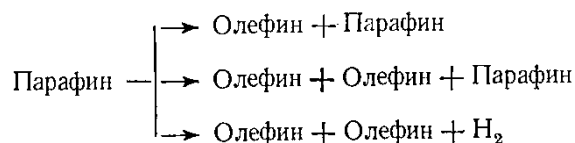


Рисунок 6 – Схема крекинга парафинов[22].

Каталитический крекинг традиционно относят к области монофункционального катализа. Однако тот факт, что отдельные стадии крекинга осуществляются на каталитических центрах различной природы, позволяет рассматривать крекинг парафинов как процесс, идущий по механизму полифункционального катализа[22, 24].

Превращение углеводородов включает в себя формирование карбкатионов как промежуточных соединений реакции. Согласно классической схеме реакций на бифункциональном катализаторе (рисунок 7) дегидрирование молекулы алкана приводит к образованию алкена. Алкены протонируются в алкилкарбениевый ион. Эти катионы подвергаются изомеризации и реакции

разделения, затем десорбируются от кислотных участков в форме алкенов. Наконец, насыщенный продукт выделяют после гидрирования на металлической фазе. Во время реакции гидрокрекинга, карбениевый ион может подвергаться разрыву, чтобы получить алкен и меньший карбениевый ион или изомеризации в более стабильный ион. Карбениевый ион после изомеризации может снова подвергнуться разрыву или десорбции как разветвленный алкен при восстановлении протоном на катализаторе[25].

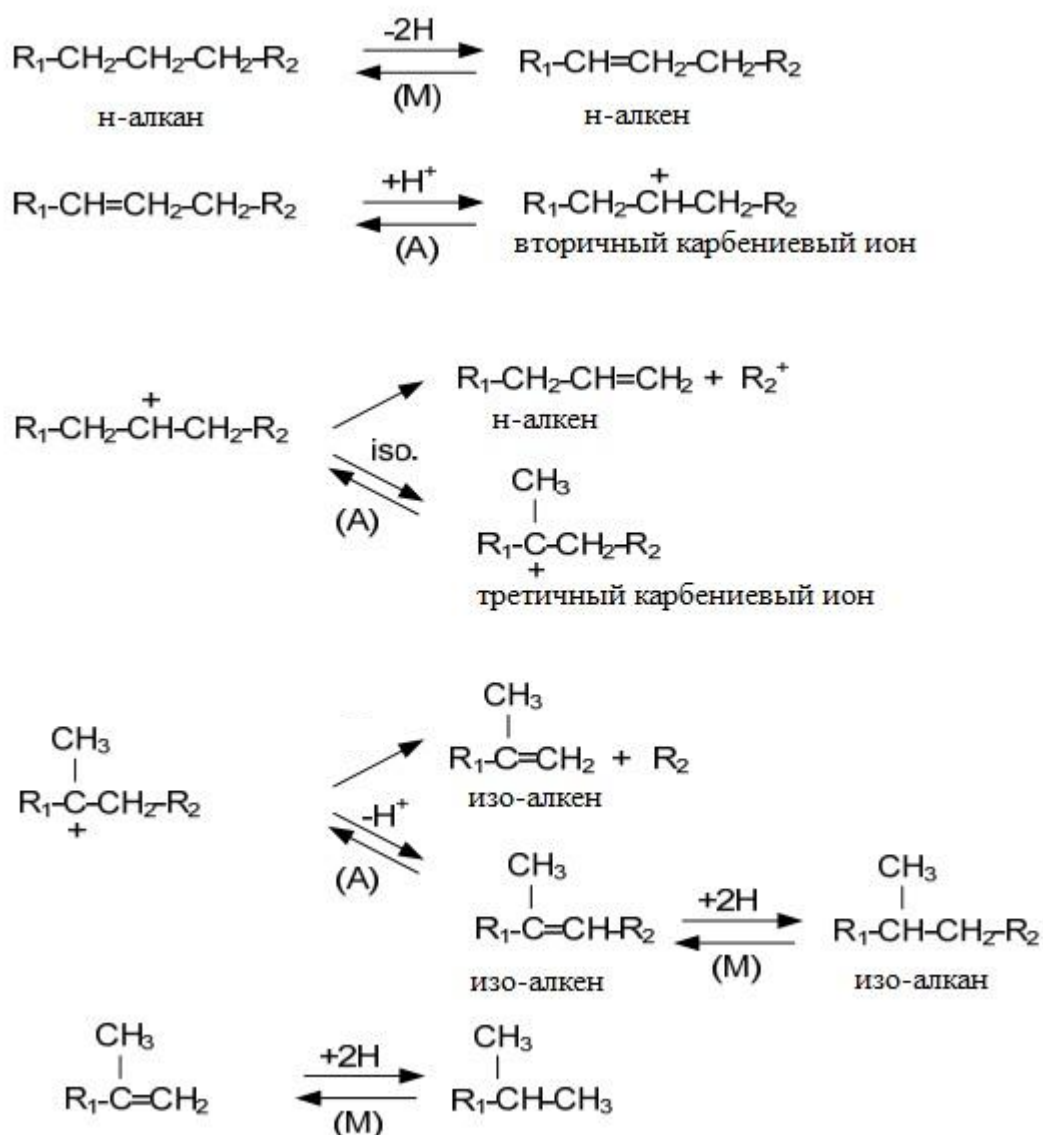


Рисунок 7 – Типичные реакции гидрокрекинга н-алканов на цеолитных катализаторах. А – кислотные участки, М – металлические участки[25]

В развитии реакций крекинга парафинов на кислых формах цеолитов можно выделить по крайней мере 3 этапа (рисунок 8):

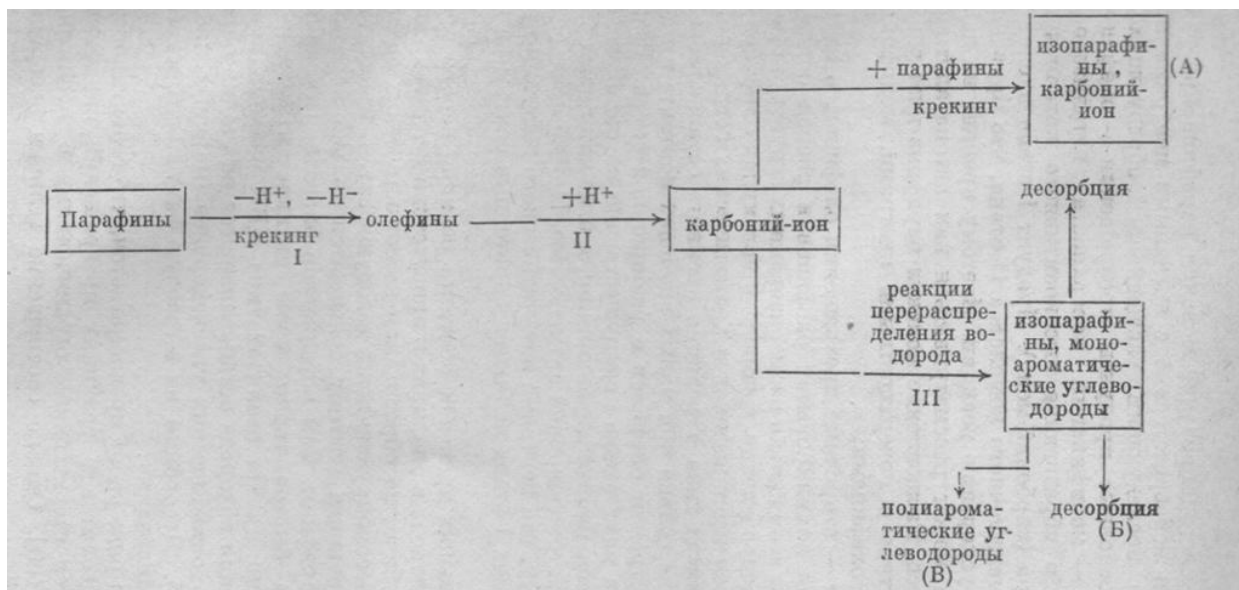


Рисунок 8 – Крекинг парафинов на цеолитах[22]

I этап – дегидрирование молекул парафина при взаимодействии непосредственно с активными центрами; основные продукты превращения – олефины;

II этап – модификация поверхности катализатора олефинами и образование высокоактивного каталитического центра (карбоний – иона). Продукт I этапа входит в состав промежуточного комплекса II этапа, что приводит к резкому ускорению реакции. Расщепление молекул парафина идет через взаимодействие с поверхностными центрами, модифицированными олефинами;

III этап – вторичные превращения олефинов, а именно: реакция алкилирования олефинов и распад образующихся при этом сильно изомеризованных структур; реакции перераспределения водорода в молекулах олефинов с образованием изопарафинов и ароматических соединений.

При больших временах контакта реакции перераспределения водорода в олефинах в присутствии цеолитов идут глубоко, до образования

полициклических соединений, не десорбирующихся в газовую фазу. В продуктах реакции крекинга поэтому содержатся только короткие изо- и n-парафины. Сам катализатор благодаря накоплению кокса быстро теряет свою активность (маршрут превращения В). Реакции перераспределения водорода останавливаются на стадии образования моноциклических углеводородов (маршрут превращения Б), десорбция их в газовую фазу идет быстрее, чем полициклизация.

Общий характер превращения олефинов на кислых формах цеолитов согласно [22, 26] аналогичен тому, который наблюдается в гомогенных средах в присутствии сильных кислот.

В области низких температур на цеолитах идут реакции перемещения двойной связи и скелетной изомеризации олефинов. При более высоких температурах протекают также реакции олигомеризации и полимеризации. В области температур выше 200°C развиваются реакции перераспределения водорода с образованием насыщенных углеводородов и глубоко ненасыщенных продуктов, в том числе ароматических соединений. И, наконец, при 300°C и выше с заметной скоростью идут реакции крекинга продуктов алкилирования и полимеризации. Все эти реакции могут быть описаны с помощью механизма кислотно-основных превращений через промежуточное образование карбоний-ионов и протонный или гидридный перенос.

В целом превращение олефинов на цеолитах можно представить следующим образом (рисунок 9):

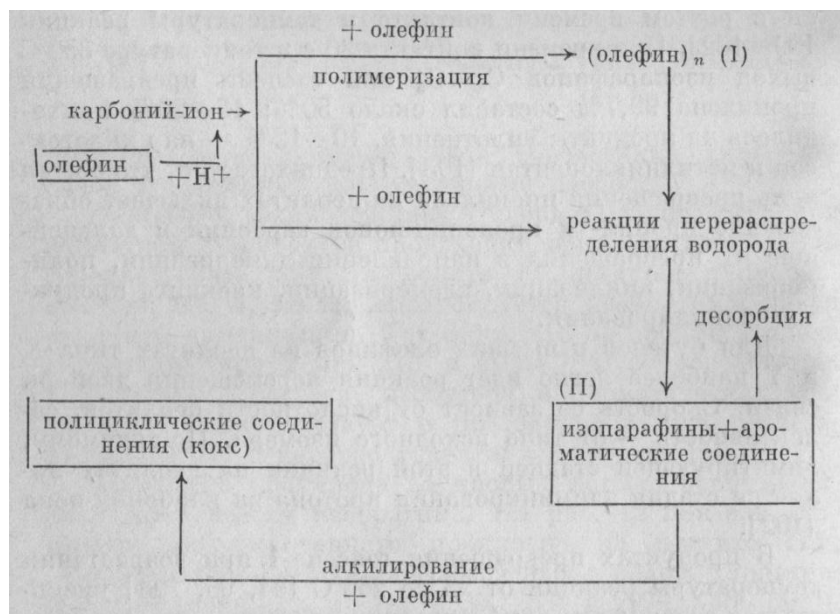


Рисунок 9 – Превращение олефинов на цеолитных катализаторах[22]

Изомеры легких парафинов C5 – C8 являются высокооктановыми компонентами жидких топлив. На цеолитах типа Y и мордените в кислой форме без переходных металлов и гетерогенных катализаторах изомеризация парафинов осуществляется по схеме: отщепление от молекулы парафина гидрид-иона, изомеризация образовавшегося гидрид-иона с выделением изопарафина (рисунок 10) [26].

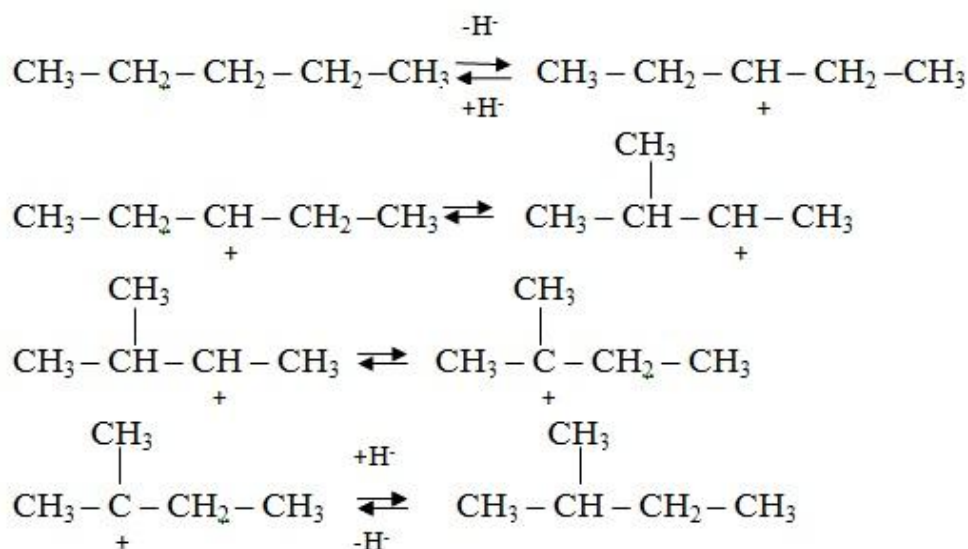


Рисунок 10 – Изомеризация парафиновых углеводородов[26]

Обобщенная схема превращений углеводородов, предложенная в работе [17], включает стадии последовательного и параллельного превращения (рисунок 11).

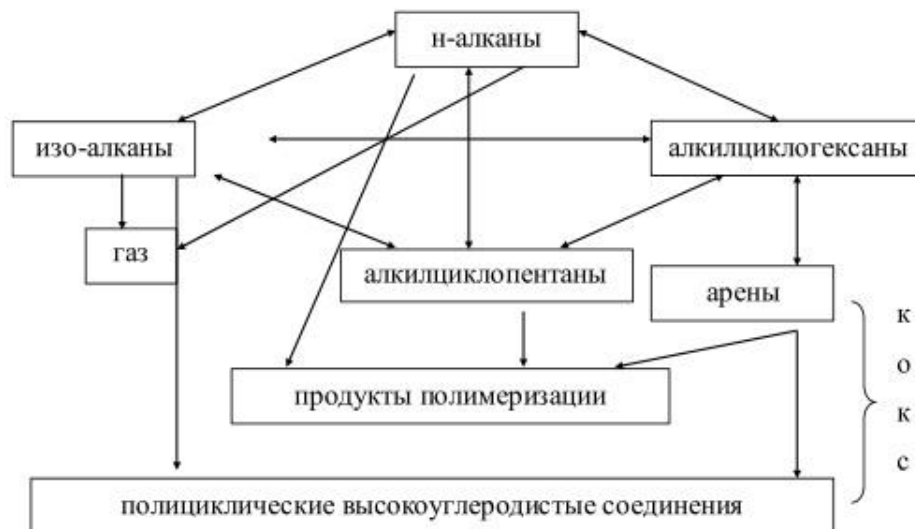


Рисунок 11 – Общая схема превращения углеводородов на цеолитных катализаторах согласно [17]

В работе [27] приведены результаты экспериментального исследования кинетики окисления парафинов и нафтенов на ZSM – 5 цеолитах и ароматизации пропана на H – ZSM – 5 цеолите. Авторы отмечают, что ароматизация протекает через промежуточную стадию образования олефина, причем конверсия пропана и образование ароматических соединений идут на различных центрах поверхности цеолита. Приведенные в работе константы скоростей свидетельствуют об относительно низкой скорости дегидрирования пропана и высоких скоростях крекинга и ароматизации.

Реакции 2 - метилпентана на бифункциональном (платина на цеолите) катализаторе изучены в работе [28]. Авторами отмечена высокая селективность реакций изомеризации и низкая дегидрирования, крекинга и образования метилциклопентана в интервале температур 160 – 200°C. Наблюдаемая энергия активации для реакций изомеризации в зависимости от парциальных давлений водорода и 2 – метилпентана составила 14 – 25 ккал/моль. Наличие платины

(2,9 %масс) и высокое содержание водорода в реакционной смеси не позволяют экстраполировать полученные значения кинетических параметров на реакции углеводородов, протекающих на цеолитсодержащих катализаторах.

Кинетические параметры метилирования этилена и пропилена на протонных формах цеолитов приведены в работе [29], автор которой изучал реакции, протекающие в процессе конверсии метанола в УВ.

В статье [30] указано, что скорость крекинга алканов в основном регулируется с помощью адсорбции алканов. Для легких n – алканов показано, что уменьшение кажущейся энергии активации протеолитического крекинга при увеличении длины алкановой цепи компенсировалось увеличением теплоты адсорбции, что, в конечном счете, приводит к постоянной истинной энергии активации, которая независима от длины углеродной цепи.

Недостаток экспериментальных данных по крекингу УВ на ЦСК, особенно для многокомпонентных смесей отмечается в работе [31]. Кинетика крекинга n - гексана на ZSM - 5 цеолитах при атмосферном давлении и температурах 823 – 923К в реакторе идеального вытеснения изучена в работе [32]. Лимитирующей стадией процесса, по мнению авторов, является диффузия реагентов/продуктов в микропорах катализатора. Энергии активации реакций крекинга лежат в интервале 123 – 128 кДж/моль, коэффициент эффективной диффузии n – гексана составил $130 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. В работе не приведены данные по кинетике других типов реакций гексана на цеолите, кроме того, температуры процесса существенно выше температур, при которых проводят облагораживание бензиновых фракций. Константы скорости и энергии активации для некоторых типов реакций приведены в [33]. Значения кинетических параметров, которые получены в этой работе, слабо зависят от состава сырья в пределах промышленных условий. Теплоты адсорбции углеводородов на цеолитах представлены в работе [34].

В работе [21] выполнены квантово-химические расчеты энергии активации разрыва $C - C$ связи для $C_2 - C_4$ УВ на ЦСК и приведено сравнение с экспериментальными данными. Показана приемлемая для моделирования

кинетики точность расчетов, однако, рост углеродной цепи реагирующих молекул и одновременное протекание других типов реакций способны существенно затруднить расчеты и снизить их точность.

В литературе приведено недостаточно данных по кинетическим и параметрам протекающих реакций, экспериментальным и расчетным данным по константам скоростей и энергиям активации реакций.

Также анализ литературных данных свидетельствует об отсутствии унифицированной схемы превращений углеводородов на цеолитах, что можно объяснить различием в их структуре и составе, разным составом сырья и условиями проведения процесса.

2.2 Коксование и дезактивация

При протекании органических реакций на твердом катализаторе, катализатор всегда страдает от сильной дезактивации из-за образования и удержания тяжелых побочных продуктов, которые вызывают активное отравление участков и/или блокирование пор. Образование этих углеродистых остатков в процессе переработки углеводородов имеет большое технологическое и экономическое значение для нефтяной и нефтехимической промышленности.

Эти недесорбированные побочные продукты, называемые коксами, состоят из смеси высокой молярной массы, дефицитных по водороду компонентов низкой летучести, нанесенных на твердый катализатор. Образование кокса зависит в основном от структуры пор цеолита и от температуры реакции, которые определяют характер протекающих реакций и удерживание молекул кокса (за счет конденсации или улавливания). Образование молекул кокса начинается внутри микропор; однако рост молекул кокса, захваченных в полостях, близких к внешней поверхности кристаллитов, приводит к получению высокополиароматических молекул, которые перетекают на эту внешнюю поверхность.

В последние годы исследователи классифицировали кокс на два вида: предшественники кокса и твердый кокс. Предшественники кокса удаляются из образца катализатора просто путем улетучивания в инертном азоте, тогда как твердый кокс остается на катализаторе даже при высокой температуре (873 К) и удаляется сжиганием[35].

2.2.1 Характеристика кокса

Один метод «точной» химической характеристики кокса был разработан Guisnet и его сотрудниками. По их методу кокс высвобождается из цеолита путем растворения в растворе фтористоводородной кислоты и экстрагируется CH_2Cl_2 в виде растворимых и нерастворимых компонентов. Растворимые компоненты могут быть определены с использованием ИК, УФ-спектроскопии, газовой хроматографии, масс-спектрометрии.

При таком способе коксообразование было исследовано в процессе крекинга н-гептана при 450 °С над цеолитом H-MWW. Было обнаружено, что кокс состоит из 5 основных семейств[35]:

Семейство А - преимущественно нафталины;

Семейство В - в основном фенантрены;

Семейство С - пирен, бензофенантрен, циклопентапирен и производные дибензофенантрена;

Семейство D - инденопирен, производные бензопирилена;

Семейство Е - высокополиароматические соединения.

Из вышесказанного очевидно, что для оптимизации регенерации катализатора следует получить информацию, касающуюся характеристик кокса, поскольку расположение и структура кокса в значительной степени влияют на каталитический крекинг. Отложение кокса на цеолитах представляет собой сложный процесс, который включает несколько различных маршрутов с различными промежуточными продуктами и несколькими различными механизмами. Несмотря на интенсивные усилия ученых по изучению

деактивации катализатора, наше понимание природы кокса и его влияния на различные функции катализатора еще не завершено.

Методом ИК-спектроскопии был проведен ряд исследований отложений кокса. Независимо от используемого катализатора или природы кокса, общие результаты, показывают регулярное присутствие ароматических связей C-H, метиленовой группы и ароматических колец во всех случаях. Экстракция кокса различными органическими растворителями после растворения неорганической матрицы цеолита позволяет проводить его химический анализ путем газовой хроматографии — масс-спектрометрию, что подтверждает полиароматическую природу исследуемого кокса[35].

2.2.2 Параметры, влияющие на коксообразование

2.2.2.1 Влияние структуры пор

Образование кокса является селективной реакцией. Тенденция коксуетости является неотъемлемым свойством цеолитной структуры пор. Так как большая часть реакций цеолитов происходит внутри клеток (полостей) и в каналах, где расположены кислотные центры, кокс главным образом образуется внутри пор. Поскольку размер промежуточных и переходных состояний, участвующих в образовании молекул кокса, близок к размеру пространства, доступного около кислотных центров (полостей, пересечений каналов), стерические ограничения неизбежно ограничивают образование этих промежуточных продуктов. Значение этих ограничений зависит не только от относительных размеров промежуточных продуктов и полостей, но и от их формы. Высокая способность ZSM-5 противостоять отложениям кокса объяснялась только его структурой пор, которая не позволяет образовывать большие молекулы кокса. Низкая плотность кислотных центров таких катализаторов способствует низкой скорости коксообразования.

Однако влияние структуры пор цеолита не ограничивается стерическими ограничениями на образование предшественников кокса. Действительно, время контакта органической молекулы с активными центрами

зависит от скорости диффузии этих молекул и, следовательно, от характеристик диффузионного пути внутри кристаллитов цеолита; длина, связанная с размером кристаллитов, размер отверстий пор, размер пересечений каналов и плотность кислотных центров[35].

Пористая структура цеолита должна поэтому выбираться так, чтобы, во-первых, пространство внутри области кислотных центров было достаточно большим, чтобы позволить образование промежуточных продуктов желаемой реакции и достаточно мало, чтобы ограничить стерическими факторами образование промежуточных продуктов коксования. Во-вторых, диффузия желательных молекул должна быть достаточно быстрой для того, чтобы превращение реагентов ограничивалось образованием желаемого продукта.

2.2.2.2 Влияние активных центров

Кислотность играет важную роль в образовании кокса. Чем сильнее активные центры, тем быстрее протекают реакции и тем медленнее происходит диффузия основных промежуточных продуктов, тем быстрее происходит образование кокса. Плотность активных центров также оказывает положительное влияние на образование кокса, что может быть связано с вмешательством многих бимолекулярных реакций. Скорость реакций, протекающих в результате гетерогенного кислотного катализа, очевидно, определяется характеристиками кислотных центров, то есть их числом, прочностью и плотностью. Кокс формируется преимущественно на самых сильных кислотных центрах. Поскольку эти участки являются наиболее активными, первоначальный дезактивирующий эффект кокса будет более выраженным, чем если бы все активные участки имели одинаковую силу. Эффект дезактивации кокса будет уменьшаться, когда содержание кокса уменьшается, то есть кокс также дезактивирует реакции коксования. Это означает, что самые сильные кислотные центры будут дезактивированы первыми и очень высокими темпами. Фактически, начальная скорость дезактивации в типичном процессе крекинга настолько высока, что катализатор

распадается на 99% в течение одной минуты, и это объясняется первым ионом карбения, прикрепленным к кислотному центру. Этот адсорбированный ион карбения обладает меньшей активностью, т.е. меньшей прочностью, чем первоначальный кислотный центр, и по этой причине дальнейшее образование кокса происходит медленнее.

Образование высокомолекулярного кокса занимает несколько стадий реакции, поэтому, чем больше раз реагент встречается с активным центром при диффузии через цеолит, тем выше риск превращения в кокс. Аналогичным образом, чем выше количество активных центров, тем выше будет количество образовавшегося кокса. Кроме того, некоторые бимолекулярные реакции требуют более одного кислотного центра (например, переноса водорода), который является частью коксообразования. Поэтому более высокая концентрация кислотных центров приведет к повышению содержания кокса[35].

2.2.2.3 Влияние технологических параметров

1) Температура

Широко признано[35], что чем выше температура, тем выше образование углеродистых соединений. Согласно уравнению Аррениуса, повышение температуры увеличивает скорость реакции. Некоторые реакции более чувствительны к изменениям температуры, чем другие, и это реакции с наибольшей энергией активации. Как правило, кокс, образующийся при более высокой температуре, имеет более низкое соотношение углерод-водород (C / H). Это происходит из-за более высокого содержания ароматических веществ, которое в конце приводит к графитовой или графитоподобной структуре, образующейся при алкилировании, циклизации и дегидрировании. Эти реакции предпочтительны при более высоких температурах. Физический эффект низкой температуры – более высокая адсорбция. При высоких температурах удержание

кокса происходит в основном за счет захвата в блокированных порах, а при низких температурах из-за более сильной адсорбции.

Однако ученые [35] исследовали влияние кокса, образовавшегося при трансформации метанола над цеолитом USHY при 520 К и 720 К. Они обнаружили, что в течение короткого времени (5 мин) количество кокса было выше при 520 К, чем при 720 К. Это было объяснено более легким удержанием при более низких температурах предшественников кокса в цеолитных микропорах. Все компоненты кокса были расположены внутри пор. Кокс, образовавшийся при 520 К, в основном состоял из метилзамещенных полиароматических соединений с тремя ароматическими кольцами. Кокс, образовавшийся при температуре 720 К, был более полиароматическим, в качестве основных компонентов кокса были выбраны метилпирроловые соединения.

Температура оказывает решающее влияние на химическую природу получаемого кокса. Некоторые авторы выделили образование кокса между «низкотемпературным коксом» и «высокотемпературным коксом». Первый формируется при температуре 300-500 К и состоит в основном из разветвленных насыщенных углеводородов с аналогичным с реагентами соотношением элементарных количеств Н/С, в то время как второй образуется при температурах выше 550 К и состоит из ароматических и полиароматических соединений с более низким чем у реагентов соотношением Н/С. Простая схема образования высокотемпературного кокса включает преобразование до олефинов с последующей реакцией олигомеризации, циклизации и переноса водорода[35]:

Парафины → Олефины → Нафтены → Ароматические УВ → Полиароматические УВ

В результате этих реакций иногда бывает трудно сравнивать результаты формирования в разных лабораториях при использовании различных температур, даже когда так называемый высокотемпературный кокс является единственным продуктом.

2) Время в потоке и время пребывания

Была изучена скорость дезактивации кокса в процессе крекинга гексана на Y цеолите. Экспериментально установлено, что первоначальная дезактивация кокса происходит быстро, а затем уменьшается медленнее с увеличением времени нахождения в потоке. Количество предшественников кокса и твердого кокса увеличивается с течением времени. Особенно в первые 5 мин кокс быстро увеличивается от 0,4% при 1 мин до 3,4% (12,5 кПа, гексан) и от 1,6% до 6,2% (22,5 кПа, гексан) в течение 5 мин. Образование кокса является чрезвычайно быстрым процессом в начале воздействия катализатора на реакционную смесь. Более чем две трети кокса, образующегося в течение первых 20 мин, фактически были произведены в первую минуту нахождения смеси в потоке. Через 1 мин содержание кокса демонстрирует линейную зависимость от времени нахождения в потоке. Наибольшее количество кокса наблюдалось в эксперименте с самым высоким временем пребывания[35].

2.2.2.4 Влияние состава сырья

Обычно считают [35], что именно олефины, образовавшиеся на начальной стадии крекинга, наиболее ответственны за образование кокса в цеолитных катализаторах, поэтому был также исследован кокс, образовавшийся в результате реакции олефинов на цеолитах, а не непосредственно в реакции крекинга.

На кислотных катализаторах коксование происходит быстро из алкенов и полиароматических соединений. В случае алкенов это связано с их быстрой трансформацией через бимолекулярные реакции (олигомеризация, алкилирование, перенос водорода), а для полиароматических соединений – из-за их медленной диффузии в порах вследствие сильной адсорбции этих основных молекул на кислотных центрах. Медленно происходит образование кокса из моноароматических соединений, алканов и нафтен, превращение

которых в алкены и в полиароматические соединения происходит медленно. Образование этих молекул является предельной стадией коксования.

2.2.3 Способы дезактивации

Существуют две широкие категории дезактивации катализатора в цеолитах: отравление активных участков и блокирование пор. Первое, отравление центров, связано с необратимой адсорбцией яда на активных центрах. Поскольку поры цеолита лишь немного превышают молекулы реагентов, для эффективного блокирования пор может потребоваться лишь несколько атомов углерода. Для цеолитов наиболее распространенными механизмами дезактивации кокса являются отравление участка и блокирование пор.

2.2.3.1 Отравление активных центров

Для отравления активных участков существуют три предельные модели: равномерное отравление центров, отравление избирательным участком и отравление пор.

В модели отравления однородным участком предполагается, что дезактивация происходит равномерно по всей частице катализатора, а яд идентично деактивирует все участки. Равномерное отравление, вероятно, произойдет, если скорость диффузии яда в цеолите велика по сравнению с константой скорости реакции отравления, так что молекула яда может проникать глубоко в кристалл, прежде чем дезактивирует участок. Для крекинга на кислых центрах яд представляет собой кокс, который образуется в месте проведения серии реакций крекинга, полимеризации и других превращений углеводородов. Таким образом, равномерное отравление будет применяться, если реакция крекинга сама по себе не будет контролироваться диффузией, т.е. если модуль Тиле намного меньше единицы. В этом случае модель однородного отравления предсказывает, что активность будет линейно уменьшаться с потерей количества кислотных центров.

Отравление избирательным участком применяется, если активные центры неоднородны, т. е. некоторые центры более активны, чем другие, а яд по-разному деактивирует разные центры. Например, суперкислотные центры были предложены в цеолитах с некаркасными Al. В качестве альтернативы считается, что прочность кислоты определяется соотношением Si/Al, где кислотная прочность изолированных кислотных центров, т.е. тех, у которых нет второго ближайшего соседа Al, имеет более высокие кислотные свойства и каталитические активности. Если эти более активные участки избирательно отравлены, то дезактивация начинает происходить после того, как отравлена лишь небольшая часть всех активных центров. Альтернативно, селективное коксование может происходить преимущественно в одном типе кислотных центров, например, Бренстеда или Льюиса. В модели селективного отравления каталитическая активность уменьшается быстрее, чем общее количество активных центров, что приводит к изменению прочности кислоты или распределению типа кислоты при дезактивации[35].

При отравлении пор у всех кислотных участков предполагается равномерное распределение, но скорость реакции намного выше, чем скорость диффузии. Из-за высокой скорости реакции активные центры, расположенные ближе всего к внешней поверхности кристалла, составляют основную часть наблюдаемой активности, а участки на внутренней поверхности катализатора мало влияют. В этой модели дезактивация начинается в тонкой оболочке на поверхности частицы катализатора, где расположены поры устья. По мере того, как самые удаленные участки становятся отравленными, дезактивированная зона становится больше. В этом случае молекулы реагентов должны диффундировать на большее расстояние, прежде чем они столкнутся с активным центром, что приведет к снижению кажущейся активности катализатора. В идеальном пределе этой модели яд не влияет на диффузию молекул. Модель отравления пор предсказывает, что активность будет снижаться быстрее, чем потеря количества активных центров.

2.2.3.2 Блокирование пор

Одним из видов блокирования пор является закупорка пор. В этой модели практически весь кокс осаждается вблизи устьев пор, и очень немногие из активных участков покрыты коксами. Активность снижается быстрее, чем количество дезактивированных центров, и скорость диффузии уменьшается по мере того, как поры становятся все более заблокированными. Эта модель не предполагает прямого отравления кислотных участков. Взаимосвязь между активностью крекинга и измеренной кислотностью зависит от того, ограничен ли доступ к молекуле.

В дополнение к закупорке пор, блокировка пор может также происходить дальше внутри кристалла или кокс может блокировать каналы или пересечения глубже внутри кристалла. Для цеолита с трехмерной канальной сетью, эффект заблокированной поры будет отравлять только центры в пределах непосредственно клетки кристалла. В результате активность будет пропорциональна количеству оставшихся и доступных активных центров[35].

2.2.4 Механизмы формирования кокса на катализаторах

Образование кокса из углеводородов предопределяется термодинамическими предпосылками и кинетическими характеристиками процесса. Термодинамические характеристики процесса указывают на его возможность и, в данном случае, общую тенденцию – направленность в сторону образования отдельных продуктов уплотнения вплоть до графитоподобных структур. Кинетические характеристики определяют не только скорость процесса, но и его особенности, накопление тех или иных промежуточных продуктов, комплекс реакций, совокупность которых описывает процесс в целом. В свою очередь, кинетические особенности процесса последовательного уплотнения углеводородов и образования кокса зависят от структурно-энергетических характеристик катализатора.

Можно говорить о двух механизмах образования кокса на катализаторах: консекутивном и карбидного цикла [36, 37]. Образование кокса происходит через сложный комплекс последовательных реакций нерегулярной конденсации и полимеризации, приводящих к постепенному уплотнению и обеднению водородом углеводородного сырья вплоть до твердого, сильно обогащенного углеродом вещества псевдографитовой структуры.

Знание элементарных актов образования кокса и промежуточных соединений реакций открывает принципиальную возможность сознательно воздействовать на состав катализатора, режимные показатели, технологическое оформление и состав сырья таким образом, чтобы изменить скорость коксообразования и свойства отлагающегося кокса в нужном направлении.

2.2.4.1 Консекутивная схема образования кокса

В соответствии с консекутивной схемой реакции образования продуктов уплотнения можно разделить на две группы. К первой группе следует отнести реакции полимеризации и конденсации, т. е. собственно реакции уплотнения, приводящие к образованию высокомолекулярных продуктов уплотнения — кокса. Ко второй группе следует отнести вторичные реакции, сопутствующие полимеризации и конденсации: дегидрирование, изомеризацию, алкилирование и деалкилирование, перегруппировку, деструкцию, дегидроциклизацию и т.д. Мономеры уплотнения определяют природу, структурные и другие особенности уплотнения, от которых зависят структурные характеристики и свойства кокса[38].

Реакции, приводящие к образованию продуктов уплотнения на катализаторе по консекутивной схеме, протекают по следующим механизмам: карбоний- ионному, радикально-цепному, координационно-анионному и поликонденсационному[36, 38]. Образование кокса в рамках консекутивной схемы, по карбоний-ионному механизму протекает, преимущественно, через образование ароматических углеводородов[39, 40, 41].

Образование продуктов уплотнения и кокса в рамках консеквативной схемы, по радикально-цепному механизму идет через ряд стадий последовательного присоединения олефинов к алкильному радикалу с циклизацией в сочетании с перераспределением водорода. Катализатор может принимать участие в цепном процессе двояким образом: в качестве инициатора свободных радикалов и в качестве одного из участников элементарных стадий развития цепи на поверхности [42]. Образование активных центров роста в полимерной цепи и реакция ограничения роста цепи в соответствии с координационно-анионным механизмом рассматривается в работе [43]. Образование активных центров роста при отложении кокса на поверхности катализатора по аналогии с условиями полимеризации происходит, благодаря взаимодействию активных компонентов катализатора с углеводородной средой. При таком взаимодействии (активации) возникает набор поверхностных комплексов различного состава, называемых центрами инициирования. При последующем взаимодействии части таких центров инициирования с мономерами типа олефинов образуются поверхностные координационно-ненасыщенные металлалкильные соединения, содержащие σ -связь C—M и выступающие в роли центров роста.

В соответствии с поликонденсационным механизмом, образование кокса в общем случае состоит из обратимых равновесных реакций поликонденсации мономеров [36]. Однако при образовании кокса на катализаторах в процессах переработки углеводородов особый интерес представляет поликонденсация углеводородов, в которых роль функциональных групп играют атомы водорода. В большинстве промышленных процессов закоксовывание катализаторов, если оно протекает как поликонденсация, является практически необратимым. Такая поликонденсация требует разрыва двух связей C—H с одновременным образованием новых связей C—C и H—H. Поэтому процесс начинает проявляться, при повышенных температурах. Следовательно, с повышением температуры процесса до 400—450°C координационно-анионный механизм

образования кокса, а затем и механизм с участием карбониевых ионов уступают место радикально-цепным и поликонденсационным механизмам.

Образующийся по такому механизму кокс является сложной смесью продуктов уплотнения с широким набором молекулярных весов. Поликонденсация углеводородов, в которой в качестве функциональных групп выступает водород, должна ускоряться под действием катализаторов, способствующих расщеплению связей C-H и C-C.

Полициклические ароматические углеводороды могут образовываться благодаря связыванию колец через один или два углеродных атома. В первом случае возникают сочлененные углеводороды, например, дифенил, во втором - конденсированные углеводороды, например, нафталин.

2.2.4.2 Образование углерода по схеме карбидного цикла

Образование кокса по схеме карбидного цикла реализуется путем прямого разложения углеводородов на углерод и водород или на углерод и более легкие углеводороды; этот путь может реализоваться и через промежуточное взаимодействие углеводородов с катализаторами. Такой кокс имеет структуру, близкую к графитовой и его правильнее было бы называть углеродистыми отложениями[38].

Образование кокса по данной схеме характерно для катализаторов, содержащих металлы, которые способны образовывать нестойкие карбиды – никель, железо, кобальт, хром[44].

В общем случае, образование графитоподобных структур протекает через несколько стадий, а именно: каталитический распад адсорбированных на катализаторе углеводородов с появлением атомов углерода; за счет диффузии и переноса атомов углерода в объем металла с образованием твердого раствора - карбидоподобных соединений металла; распада поверхностных промежуточных карбидоподобных соединений на поверхности металла с

возникновением системы с огромным перенасыщением металла выделившимся углеродом, по составу близким к карбиду соответствующего металла. На последней стадии происходит распад метастабильного карбида с образованием углерода графитоподобной структуры. Образование и существование карбидов в метастабильном состоянии в среде углеводородов возможно только при условии, когда скорость образования будет больше скорости распада до устойчивой фазы – фазы металла[38]. Кинетические особенности образования промежуточных карбидов металлов Fe, Co, Ni, Cr различны и для каждого из них существует диапазон температуры, в котором возможно существование карбидов. Таким образом, лимитирующие стадии процесса образования углеродистых отложений на Fe, Co, Ni, Cr различны. Так при температурах ниже 350°C образование карбида никеля Ni₃C происходит значительно быстрее его распада. Поэтому углеродообразование в этой температурной зоне идет на карбиде никеля. Об этом свидетельствует и его термодинамическая нестабильность[45]. По такому механизму процессы закоксовывания протекают наиболее интенсивно на металлах, способных образовывать неустойчивые карбиды. Природа отлагающегося кокса определяется механизмом его образования. Понимание механизмов этих двух процессов с их взаимными связями и взаимными влияниями дает возможность объяснить многие особенности процесса закоксовывания катализаторов и ближе подойти к проблеме регулирования закоксовывания катализаторов[38].

3 Объекты и методы, постановка задачи исследования

Основными направлениями развития нефтеперерабатывающей промышленности является дальнейшее улучшение качества моторного топлива, путем модернизации действующих технологических установок и массового внедрения на российских предприятиях технологий мирового уровня. К таким можно отнести целый ряд новых процессов на цеолитсодержащих катализаторах нового поколения (процессы «цеоформинг», «циклар», «БИМТ» и другие). Эта задача успешно может быть решена с использованием метода математического моделирования, который позволяет изучить свойства объектов на математических моделях, осуществлять компьютерное прогнозирование оптимальных схем и режимов эксплуатации промышленных установок, для сокращения количества стадий масштабного перехода.

Таким образом, основной целью работы является разработка модели реактора превращений углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах. Объектом исследования является – превращения углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах.

Для достижения данной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести экспериментальное исследование;
2. Оценить термодинамическую вероятность протекания реакций;
3. Сформировать схему превращений УВ на ЦСК;
4. Подобрать кинетические параметры реакций;
5. Построить модель реактора в HYSYS AspenTech;
6. Проверить полученную модель на адекватность.

Методом исследования является метод математического моделирования. Для построения модели реактора используется моделирующая система ASPENHYSYS. HYSYS – продукт американской компании AspenTechnologiesInc. Представляет собой пакет программ, предназначенный

для расчета стационарных и динамических режимов работы химико-технологических схем, содержащих массообменную и теплообменную аппаратуру, трубопроводы, реакторы и т.д., проведения оптимизационных расчетов, разработки схем регулирования, контроля за работой систем управления, обучения операторов технологических установок, а также расчетов процессов на основе данных, непосредственно поступающих с контрольно-измерительной аппаратуры.

4 Экспериментальная часть

4.1 Постановка эксперимента

Каталитическую активность катализатора изучали на стендовой установке проточного типа в трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора. В качестве сырья использовали н-гексан. Процесс облагораживания проводили при трех температурах – 345, 375 и 400 °С, объемная скорость подачи сырья составляла 20мл/ч, давление – 1,5 МПа (давление в реакторной системе создавали подачей азота, не участвующего в химических превращениях углеводородов).

Эксперименты осуществляли следующим образом: после выхода каталитической установки на заданный рабочий режим проводилось испытание катализатора при этих условиях в течение определенного времени с отбором катализата и газовой фазы на хроматографические анализы. При этом замерялось количество полученного жидкого продукта (мерный цилиндр) в миллилитрах за один час работы катализатора. Газообразные и жидкие продукты реакции отбирали на анализ через 60 мин непрерывной работы катализатора на каждом режиме работы установки и анализировали хроматографическим методом.

Методика проведения эксперимента по [46] заключается в следующем: процесс начинали вести при температуре 335 °С и после 1 часа работы катализатора отбирали пробу бензина на анализ – качество контролировали по показателю преломления (экспресс-метод). В случае снижения показателя преломления получаемого катализата ниже предыдущего значения, температуру повышали на 10°С.

Осуществлялся ступенчатый подъем температуры в реакторе от 345 до 400°С с отбором и контролем качества продукта после каждого часа. Выдержка на максимальной температуре продолжалась до резкого снижения выхода жидкого продукт (рисунок 12).

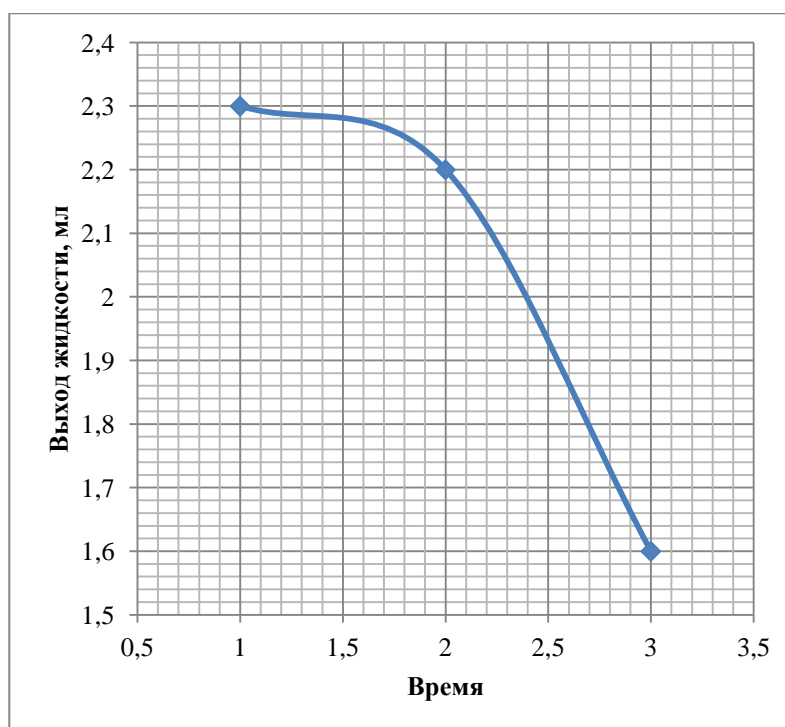


Рисунок 12 - Зависимость выхода жидкого продукта от времени

4.2 Анализ продуктов

4.2.1 Разработка модели смесителя

Для получения достоверных значений содержания компонентов в продуктах была разработана модель смесителя в программной среде Aspen HYSYS для объединения газообразных и жидких продуктов в один поток (рисунок 13). Компонентный и групповой составы полученных в эксперименте продуктов приведены в приложении Б.

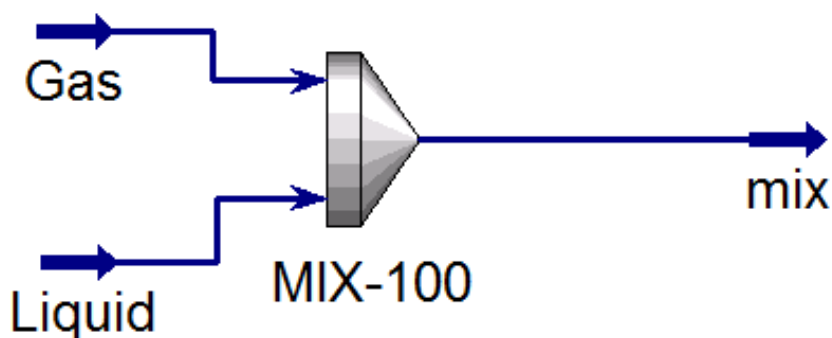


Рисунок 13 – Схема смесителя в HYSYS

Хроматографический анализ продуктов процесса показал рост выхода ароматических углеводородов с повышением температуры, преимущественно за счет толуола и ксилолов (рисунок 14), рост выхода нормальных парафинов (рисунок 15). Выход нафтенов и изопарафинов (рисунок 16) падает с ростом температуры, выход олефинов проходит через минимум (рисунок 17).

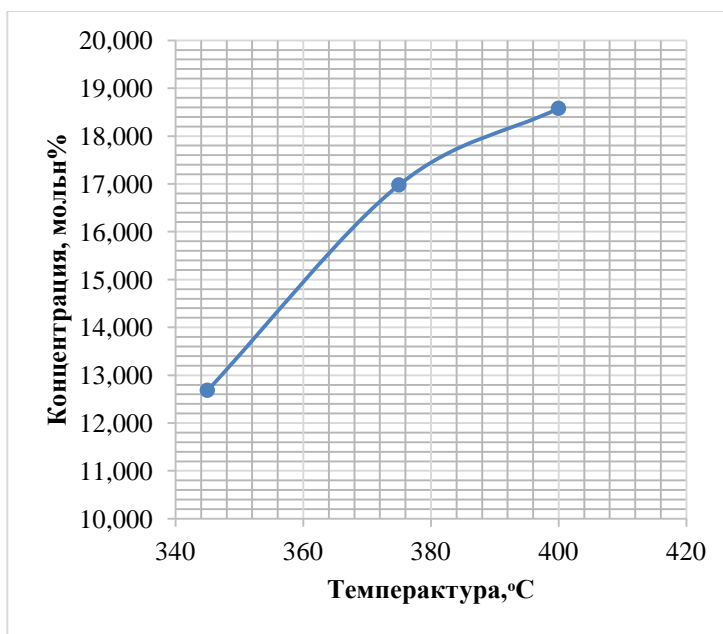


Рисунок 14 – Зависимость содержания ароматических углеводородов от температуры

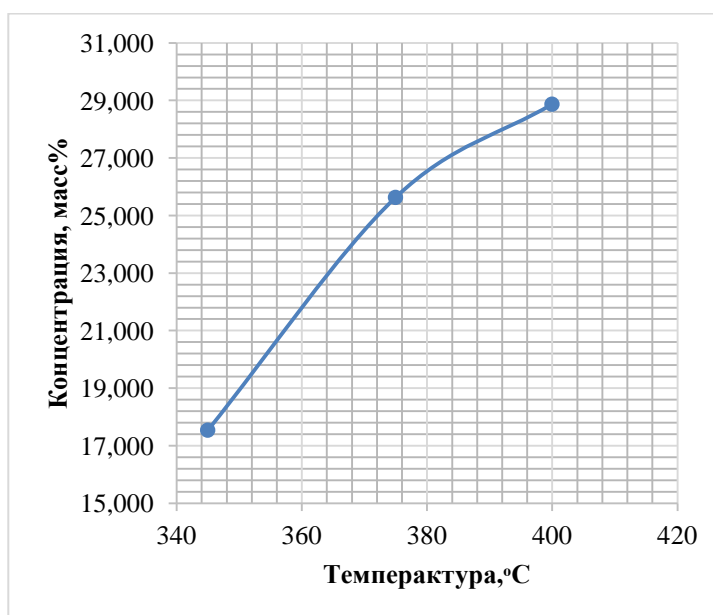


Рисунок 15 – Зависимость содержания нормальных парафинов от температуры

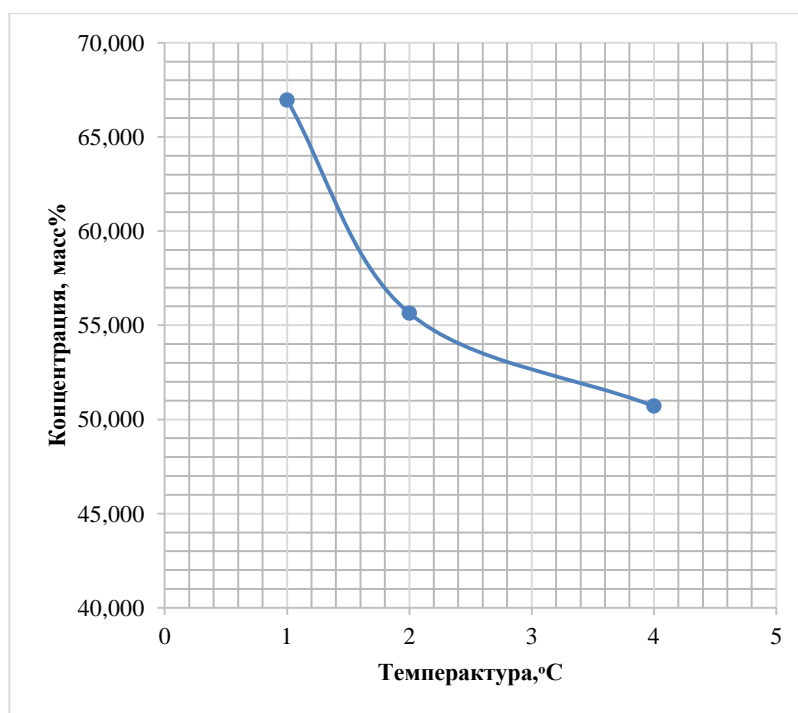


Рисунок 16 – Зависимость содержания изопарафинов от температуры

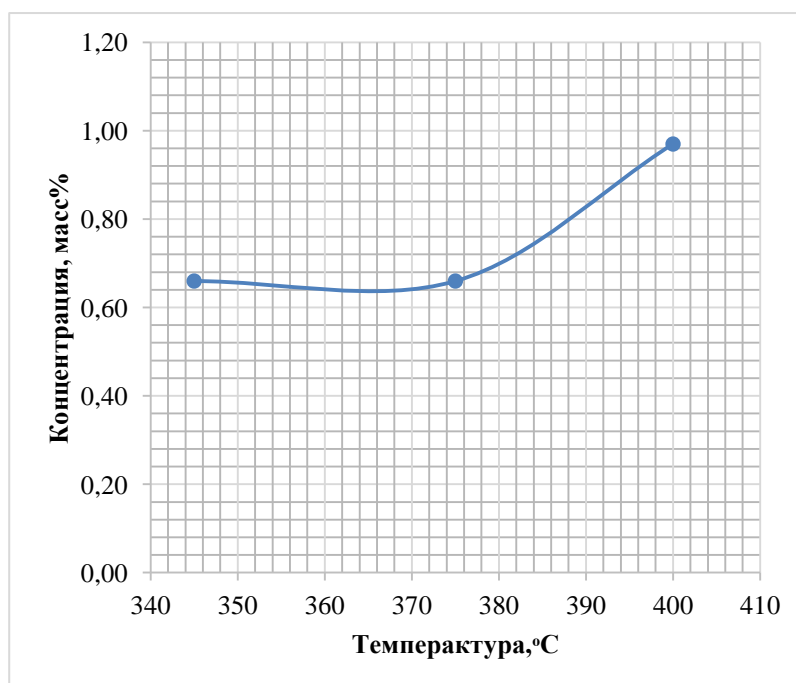


Рисунок 17 – Зависимость содержания олефинов от температуры

4.3 Построение модели реактора в HYSYS

4.3.1 Расчет термодинамических параметров реакций

Первым при построении модели реактора является оценка термодинамической вероятности протекания реакций, описанных в литературных источниках.

Одной из задач термодинамического анализа является расчет константы равновесия. Расчет константы равновесия реакции K_p произведем на основании зависимости последней от энергии Гиббса ΔG по формуле (1):

$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad (1)$$

где ΔG – энергия Гиббса реакции, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 кДж/(моль·К);

T – температура химической реакции, К;

K_p – константа равновесия реакции.

Энергию Гиббса реакции можно определить по стандартным энергиям образования индивидуальных веществ по формуле (2):

$$\Delta G_p = \sum G_{np}^0 - \sum G_{исх}^0, \quad (2)$$

где $\sum G_{np}^0$ – суммарная энергия Гиббса образования продуктов реакции;

$\sum G_{исх}^0$ – суммарная энергия Гиббса образования исходных веществ.

Произведен расчет термодинамических характеристик для всех типов реакций углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах. Расчет выполнен в интервале температур 593 – 703 К (Приложение В).

В таблице 1 представлены значения энергии Гиббса и константы равновесия реакции при температуре 603К.

Таблица 1 – Энергия Гиббса и константы равновесия реакций

№	Реакция	ΔG_p , кДж/моль	K_p
1	Гексан \leftrightarrow 2 – метилпентан	-2,61	1,683
2	Гексан \leftrightarrow 3 – метилпентан	0,74	0,862
3	2 – метилпентан \leftrightarrow 3 – метилпентан	3,35	0,512
4	Гексан \rightarrow Циклогексан + H_2	20,09	0,018
5	2 – метилпентан \leftrightarrow Метилциклопентан+ H_2	13,83	0,063
6	3 – метилпентан \leftrightarrow Метилциклопентан+ H_2	10,48	0,124
7	Циклогексан \leftrightarrow Бензол + H_2	-18,72	41,848
8	Метилциклопентан \leftrightarrow Бензол + H_2	-9,85	7,139
9	2 – метилпентан \rightarrow 2,2–диметилбутан	5,82	0,313
10	3 – метилпентан \rightarrow 2,3–диметилбутан	-0,99	1,218
11	2,2–диметилбутан \leftrightarrow 2,3–диметилбутан	3,45	0,502
12	Гексан \rightarrow Бутан + Этилен	8,68	0,177
13	Гексан \rightarrow Этан + Бутен	-5,22	2,834
14	Гексан \rightarrow Метан + Пентен	-15,01	19,672
15	Гексан \rightarrow Пропан + Пропен	-4,86	2,635
16	Гексан+ $H_2\rightarrow$ Пропан + Пропан	-50,31	22791,5
17	2 – метилпентан \leftrightarrow 2 – метилпентен + H_2	40,36	0,00032
18	2 – метилпентен \leftrightarrow Метилциклопентан	-26,52	198,321
19	3 – метилпентан \leftrightarrow 3 – метилпентен + H_2	46,69	0,00009
20	3 – метилпентен \leftrightarrow Метилциклопентан	-36,19	1364,76
21	Гексан \leftrightarrow Гексен+ H_2	47,25	0,00008
22	Гексен \leftrightarrow Циклогексан	-27,16	225,325
23	Бензол +Этилен \leftrightarrow Этилбензол	-28,71	306,716
24	Бензол + Этан \leftrightarrow Толуол + Метан	-5,78	3,166
25	Гептан \leftrightarrow Толуол + H_2	-18,08	36,818
26	Гексан \leftrightarrow Гептан + i-пентан	-4,62	2,513
27	Гексан \leftrightarrow Пентан + 2 – метилгексан	-2,27	1,573
28	Толуол \leftrightarrow Бензол + Этилбензол	-19,39	51,148
29	Бутан \leftrightarrow i-бутан	0,91	0,833
30	Гептан \leftrightarrow 2 – метилгексан	-2,37	1,603

Анализируя полученные данные, можно отметить реакции, протекание которых термодинамически возможно в условиях цеоформинга, а именно это реакции № 1,7,8,10,13,14,15,16,18,20,22,23,24,25,26,27,28,30. Реакции циклизации парафинов и изо-парафинов № 4,5,6 имеют низкую вероятность протекания при данных условиях. Наиболее вероятными являются реакции крекинга нормальных парафинов, а также перехода олефинов в нафтены.

4.3.2 Формирование схемы превращений

На основании термодинамических расчетов, экспериментальных и литературных данных для построения модели реактора облагораживания прямогонных бензиновых фракций была предложена схема превращений (рисунок 18).

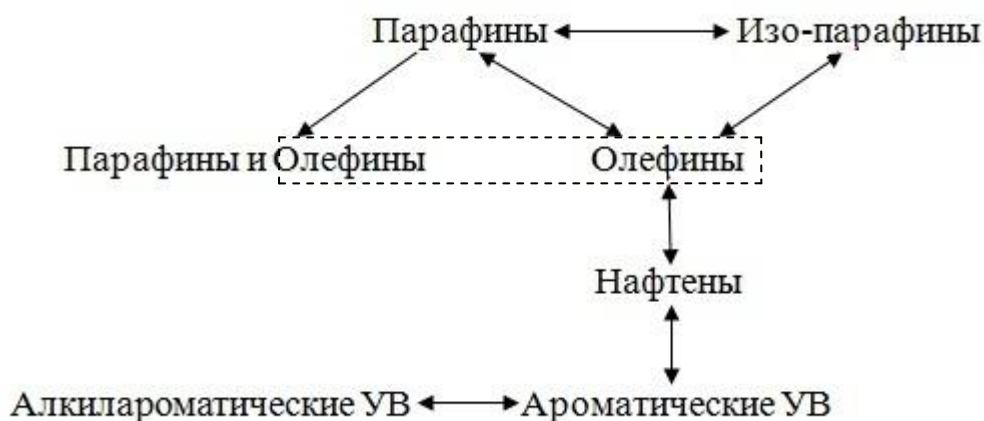


Рисунок 18 – Элементарные реакции превращения углеводородов на цеолитах

Парафины подвергаются изомеризации, крекингу, переходят в нафтены через олефиновые углеводороды.

4.3.3 Оценка кинетических параметров

Для решения обратной кинетической задачи использованы некоторые данные о константах и энергиях активации реакций, приведенные в [22], которые затем уточнялись для адекватного описания экспериментальных данных. Результаты расчета представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения предэкспоненциального множителя и энергии активации

№	Реакция	A	E _a , кДж/моль
1	Гексан ↔ 2 – метилпентан	24	15
2	Гексан ↔ 3 – метилпентан	24	15
3	2 – метилпентан ↔ 3 – метилпентан	6	20
4	Циклогексан ↔ Бензол + H ₂	80	40
5	Метилциклопентан ↔ Бензол + H ₂	80	40
6	2 – метилпентан → 2,3–диметилбутан	3	20
7	3 – метилпентан → 2,2–диметилбутан	3	20
8	2,2–диметилбутан ↔ 2,3–диметилбутан	3	25
9	Гексан → Бутан + Этилен	0,8	16
10	Гексан → Этан + Бутен	0,08	16
11	Гексан → Метан + Пентен	0,02	16
12	Гексан → Пропан + Пропен	0,009	16
13	Гексан + H ₂ → Пропан + Пропан	0,009	16
14	2 – метилпентан ↔ Метилциклопентан + H ₂	0,5	50
15	3 – метилпентан ↔ Метилциклопентан + H ₂	0,5	50
16	Бензол + Этилен ↔ Этилбензол	4000	16
17	Бензол + Этан ↔ Толуол + Метан	1400	16
18	Гептан ↔ Толуол + H ₂	1800	20
19	Гексан ↔ Гептан + i-пентан	6	20
20	Гексан ↔ Пентан + 2 – метилгексан	1	20
21	Бутан ↔ i-бутан	180	16
22	Гептан ↔ 2 – метилгексан	120	16

4.3.4 Моделирование реактора

Модель реактора разработана в среде HYSYS AspenTech™, которая содержит ряд различных вариантов описания химических реакций. В работе был использован тип реакции – простая реакция.

В рамках данного типа реакции скорости реакций описываются законом действующих масс (3), температурная зависимость энергии активации описывается уравнением Аррениуса (4), температурная зависимость константы равновесия описывается уравнением (5).

$$R = k \cdot (C_a - \frac{C_B}{K'}), \quad (3)$$

где k – константа скорости реакций;

C_a, C_B – концентрация исходного вещества и продукта реакции;

K' – константа равновесия.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot T^X, \quad (4)$$

где A – предэкспоненциальный множитель;

E – энергия активации, Дж / моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж / (моль · К);

T – температура, К;

X – свободный множитель.

$$\ln(K') = A' + \frac{B'}{T} + C' \cdot \ln(T) + D' \cdot T, \quad (5)$$

где A', B', C', D' – свободные члены уравнения.

На основе выполненных термодинамических расчетов получены зависимости логарифма константы равновесия от температуры в интервале 593 – 723К, что соответствует температурам проведения процесса (Приложение А).

На рисунках 19 – 21 представлены графики зависимости логарифма константы равновесия от температуры для реакций ароматизации, изомеризации и перехода олефинов в нафтенy.

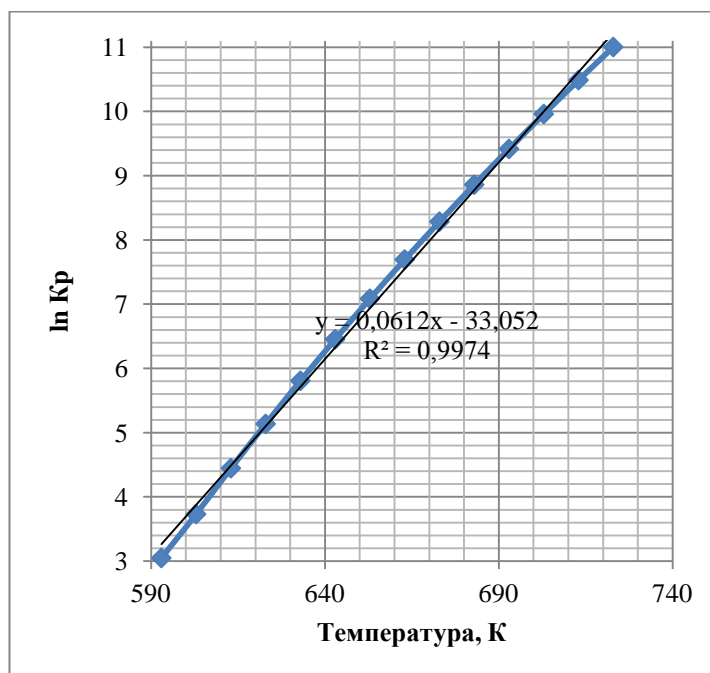


Рисунок 19 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции: Циклогексан \leftrightarrow Бензол + H₂

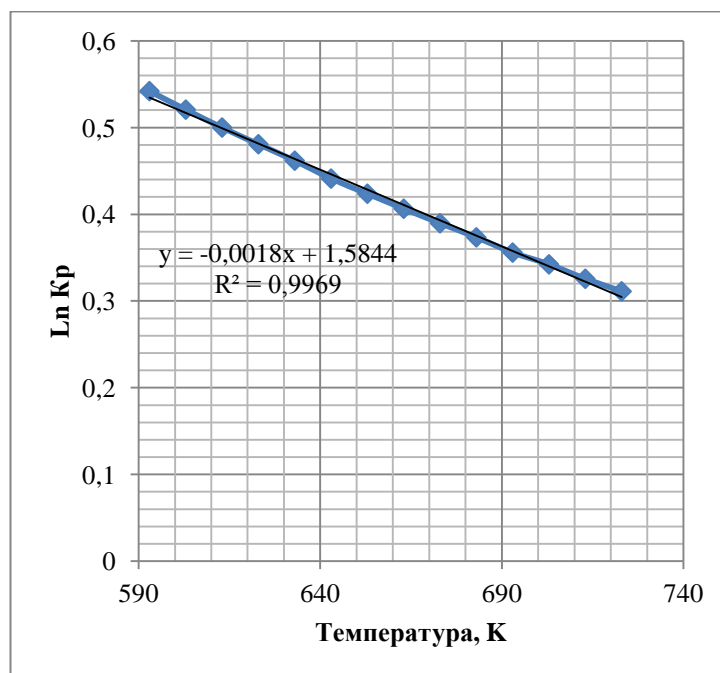


Рисунок 20 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции: Гексан \leftrightarrow 2-метилпентан

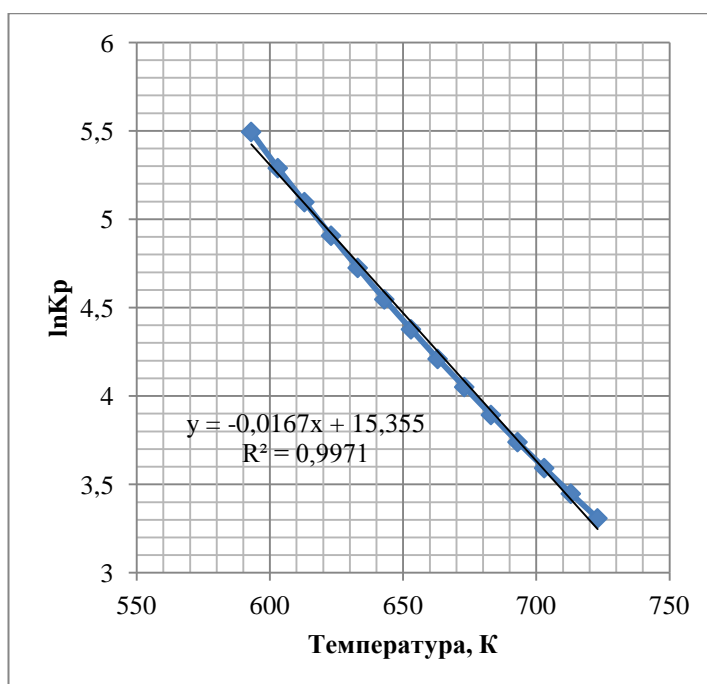


Рисунок 21 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции: 2 – метилпентен ↔ Метилциклопентан

Установлено, что формулу (5) можно упростить без потери точности модели до линейного уравнения (таблица 3).

Таблица 3 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакций

№	Реакция	Уравнение	Коэффициент достоверности аппроксимации, R^2
1	Гексан ↔ 2 – метилпентан	$y = -0,001x + 1,584$	$R^2 = 0,996$
2	Гексан ↔ 3 – метилпентан	$y = -0,001x + 0,608$	$R^2 = 0,997$
3	2 – метилпентан ↔ 3 – метилпентан	$y = 0,000x - 0,976$	$R^2 = 0,994$
4	Гексан ↔ Циклогексан + H_2	$y = 0,012x - 11,61$	$R^2 = 0,995$
5	2-метилпентан ↔ Метилциклопентан + H_2	$y = 0,018x - 8,859$	$R^2 = 0,997$
6	3- метилпентан ↔ Метилциклопентан + H_2	$y = 0,018x - 8,022$	$R^2 = 0,997$
7	Циклогексан ↔ Бензол + H_2	$y = 0,061x - 33,05$	$R^2 = 0,997$
8	Метилциклопентан ↔ Бензол + H_2	$y = 0,057x - 32,31$	$R^2 = 0,997$
9	2 – метилпентан → 2,3–диметилбутан	$y = -0,001x - 0,439$	$R^2 = 0,996$

Продолжение таблицы 3

10	3 – метилпентан → 2,2–диметилбутан	$y = -0,003x + 2,398$	$R^2 = 0,996$
11	2,2–диметилбутан ↔ 2,3–диметилбутан	$y = 0,002x - 1,861$	$R^2 = 0,996$
12	Гексан → Бутан + Этилен	$y = 0,025x - 17,11$	$R^2 = 0,996$
13	Гексан → Этан + Бутен	$y = 0,022x - 12,29$	$R^2 = 0,996$
14	Гексан → Метан + Пентен	$y = 0,019x - 8,697$	$R^2 = 0,996$
15	Гексан → Пропан + Пропен	$y = 0,022x - 12,58$	$R^2 = 0,996$
16	Гексан + H ₂ → Пропан + Пропан	$y = -0,012x + 17,67$	$R^2 = 0,990$
17	2 – метилпентан ↔ 2 – метилпентен + H ₂	$y = 0,035x - 29,29$	$R^2 = 0,997$
18	2 – метилпентен ↔ Метилциклопентан	$y = -0,016x + 15,35$	$R^2 = 0,997$
19	3 – метилпентан ↔ 3 – метилпентен + H ₂	$y = 0,037x - 31,87$	$R^2 = 0,997$
20	3 – метилпентен ↔ Метилциклопентан	$y = -0,019x + 18,90$	$R^2 = 0,997$
21	Гексан ↔ Гексен + H ₂	$y = 0,036x - 31,24$	$R^2 = 0,997$
22	Гексен ↔ Циклогексан	$y = -0,023x + 19,64$	$R^2 = 0,997$
23	Бензол + Этилен ↔ Этилбензол	$y = -0,029x + 23,14$	$R^2 = 0,996$
24	Гептан ↔ Толуол + H ₂	$y = 0,070x - 38,69$	$R^2 = 0,997$
25	Бензол + Этан ↔ Толуол + Метан	$y = -0,006x + 9,415$	$R^2 = 0,996$
26	Гексан ↔ Гептан + i-пентан	$y = -0,002x + 2,237$	$R^2 = 0,995$
27	Гексан ↔ Пентан + 2-метилгексан	$y = -0,002x + 1,622$	$R^2 = 0,997$
28	Толуол ↔ Бензол + Этилбензол	$y = 0,003x - 6,097$	$R^2 = 0,995$
29	Бутан ↔ i-бутан	$y = -0,002x + 1,134$	$R^2 = 0,997$
30	Гептан ↔ 2-метилгексан	$y = -0,003x + 2,614$	$R^2 = 0,985$

Создание модели реактора

1) ввод компонентов

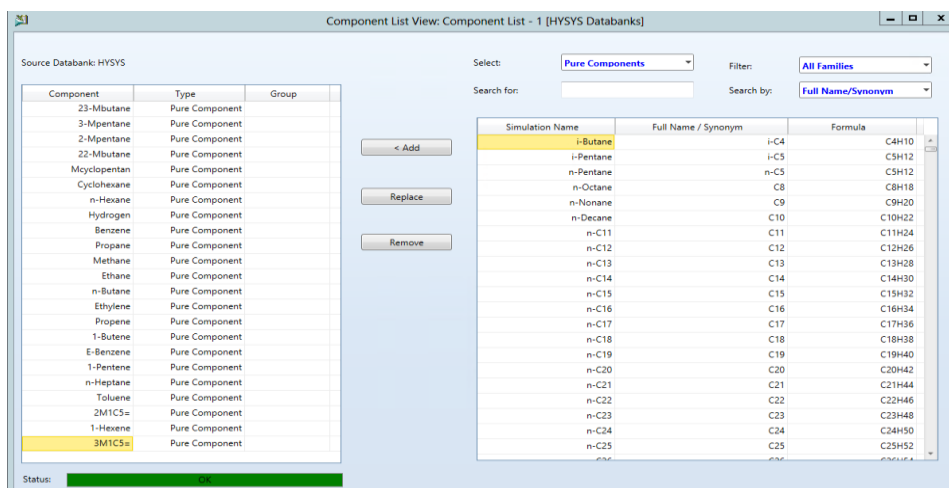


Рисунок 22 – Ввод исходных компонентов в расчетную среду HYSYS
 2) выбор термодинамического пакета Peng - Robinson

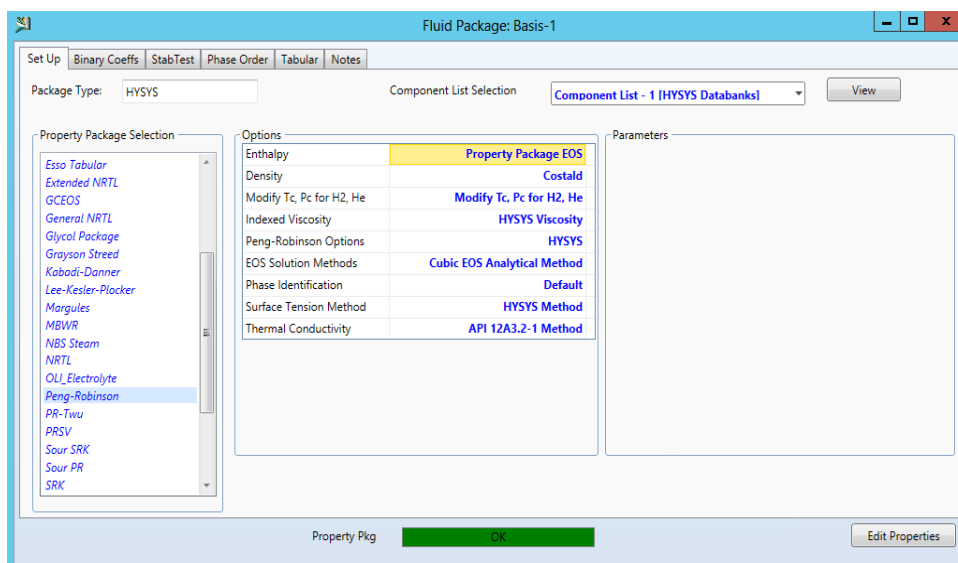


Рисунок 23 – Выбор термодинамического пакета

3) Составление реакций. В расчете выбран тип реакции – простая реакция, при принятии допущения о псевдогомогенности протекающих превращений.

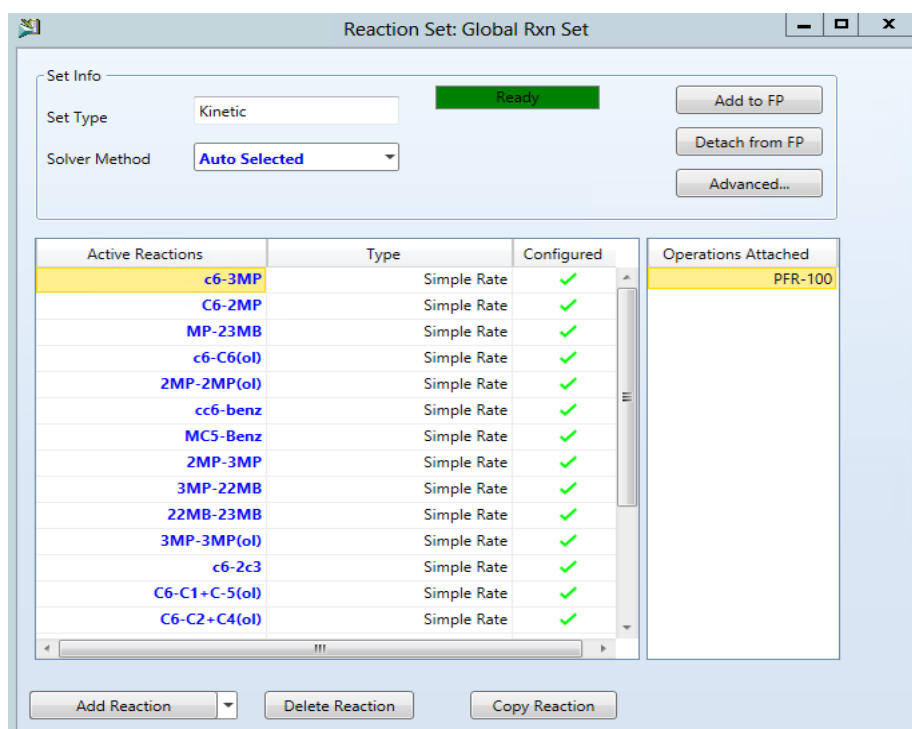


Рисунок 24 – Создание реакций

4) выбор реактора, составление схемы процесса, выполнение обвязки реактора, выбор набора реакций, которые будут протекать в этом реакторе

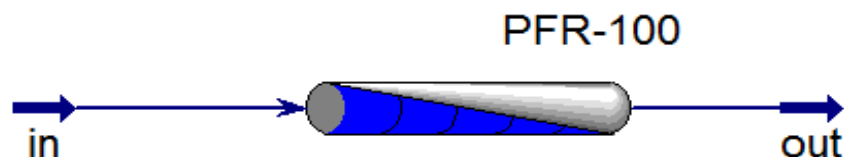


Рисунок 25 – Схема реактора в HYSYS

В модели были приняты следующие характеристики реактора:

- ✓ гидродинамический режим – идеальное вытеснение;
- ✓ температура – 345 - 400°C;
- ✓ давление – 1,5 МПа;
- ✓ расход сырья – 3500 кг/час.
- ✓ катализатор КН – 30. Основные характеристики: структурная форма цеолит типа ZSM – 5, диаметр гранул 3,0 – 4,3 мм, высота гранул 3 – 10 мм, массовые доли в порошке цеолита – оксида кремния 90,0 – 97,6%, оксида алюминия 1,4 – 2,7%, оксида натрия не более 0,1%, оксида железа 0,35 – 1,25%; массовая доля цеолита не менее 80%.

4.4 Проектирование реактора

4.4.1 Материальный баланс

Материальный баланс составляется исходя из общего расхода смеси и содержания каждого компонента в ней.

$$G_i = G \cdot x_i \quad (6)$$

где G_i – массовый расход каждого компонента, кг/ч;

G – общий расход сырья, кг/ч;

x_i – содержание компонента, м.д.

Таблица 4 – Материальный баланс реактора

Компоненты	Вход			Выход		
	Общий расход	Содержание, доли	Расход, кг/ч	Содержание, доли	Расход, кг/ч	Общий расход
23-диметилбутан	3500	0	0	0,0836	292,6	3500
3-метилпентан		0	0	0,1177	411,95	
2-метилпентан		0	0	0,2411	843,85	
22-диметилбутан		0	0	0,1908	667,8	
Метилциклопентан		0	0	0,0057	19,95	
Циклогексан		0	0	0,0006	2,1	
н-Гексан		1	3500	0,1253	438,55	
Водород		0	0	0,0106	37,1	
Бензол		0	0	0,1222	427,7	
Пропан		0	0	0,096	336	
Метан		0	0	0,0003	1,05	
Этан		0	0	0,0006	2,1	
н-Бутан		0	0	0,0012	4,2	
Этилен		0	0	0,0006	2,1	
Пропен		0	0	0,0009	3,15	
Бутен-1		0	0	0,0012	4,2	
Этилбензол		0	0	0,0001	0,35	
Пентен-1		0	0	0,0015	5,25	
н-Гептан		0	0	0	0	
Толуол		0	0	0	0	
2-метилпентен-1		0	0	0	0	
Гексен-1	0	0	0	0		
3-метилпентен-1	0	0	0	0		
Итого		1	3500	1	3500	

В таблице 4 представлен расчет материального баланса реактора.

Т.к. в левой части таблицы количество приходящего сырья равно количеству выходящего сырья правой части таблицы, то можно считать, что материальный баланс реактора составлен, верно.

4.4.2 Тепловой баланс

Таблица 5 – Расчет суммарного тепла на выходе из реактора

Компоненты	Содержание, доли	Расход, кмоль/ч	Энтальпия, кДж/кмоль	Тепло, кДж/ч
23-диметилбутан	0,0836	5,274	-5648,85	-29793,9
3-метилпентан	0,1177	7,426	-7952,99	-59056,5
2-метилпентан	0,2411	15,211	-16291,1	-247804
22-диметилбутан	0,1908	12,038	-12892,4	-155193

Продолжение таблицы 5

Метилциклопентан	0,0057	0,359	-385,149	-138,505
Циклогексан	0,0006	0,038	-40,542	-1,53468
н-Гексан	0,1253	7,905	-8466,52	-66929,3
Водород	0,0106	0,669	-716,242	-478,99
Бензол	0,1222	7,709	-8257,05	-63658,6
Пропан	0,096	6,057	-6486,72	-39287,7
Метан	0,0003	0,019	-20,271	-0,38367
Этан	0,0006	0,038	-40,542	-1,53468
н-Бутан	0,0012	0,076	-81,084	-6,13871
Этилен	0,0006	0,038	-40,542	-1,53468
Пропен	0,0009	0,057	-60,813	-3,45302
Бутен-1	0,0012	0,076	-81,084	-6,13871
Этилбензол	0,0001	0,006	-6,757	-0,04263
Пентен-1	0,0015	0,095	-101,355	-9,59173
н-Гептан	0	0	0	0
Толуол	0	0	0	0
2-метилпентен-1	0	0	0	0
Гексен-1	0	0	0	0
3-метилпентен-1	0	0	0	0
Сумма	1	62,23	-67570	-632577

Тепло, вносимое гексаном на входе в реактор, рассчитаем, также зная его мольный расход и энтальпию. Таким образом, суммарный тепловой эффект процесса:

$$Q = H_{\text{сырья}} * G_{\text{сырья}} - H_{\text{продуктов}} * G_{\text{продуктов}} = -0,19381 * 40,61 - (-632577) = 632569,1 \text{ кДж/ч}$$

Т.к. суммарный эффект получился эндотермическим, тепло в ходе процесса поглощается, то необходимо определить падение температуры от входа к выходу. Для этого запишем уравнение, которое позволит определить конечную температуру процесса:

$$Q = G \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (7)$$

где Q – количество отданного тепла в ходе реакции, кДж/ч;

G – массовый расход сырья, кг/ч;

c_p – удельная теплоемкость углеводородного сырья, кДж/(кг · К);

$\Delta T = T_1 - T_2$ – падение температуры в ходе процесса, К;

T_1 – температура на входе в реактор, К;

T_2 – температура на выходе из реактора, К.

Для определения конечной температуры процесса необходимо найти удельную теплоемкость углеводородного сырья. Удельная теплоемкость паров нефтепродуктов рассчитали по формуле Бальке[47]:

$$c_p = ((4 - \rho_{15}^{15})/1541) \cdot (1,8 \cdot T + 211) \quad (8)$$

где ρ_{15}^{15} – плотность компонента при 15°C:

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + 5 \cdot \alpha \quad (9)$$

где α – температурная поправка;

T – температура процесса, К.

Для гексана (целевой компонент) нашли стандартные значения плотностей при 20°C и с помощью формулы пересчета рассчитали плотность при 15°C.

Таблица 6 – Данные о гексане для расчета

Компонент	ρ_{420} ЦК, кг/м ³	α , при 345°C	ρ_{1515} ЦК, кг/м ³	C_p , кДж/(кг*К)
Гексан	662,66	784,57	666,5829	2,862715

Тогда температуры на выходе из реактора будет равна:

$$T_2 = T_1 - (Q/(G \cdot c_{p \text{ общ}})) = (345+273) - (632569,1 / (3500 \cdot 2,863)) = 554,87 \text{ К}$$

или 281,87°C.

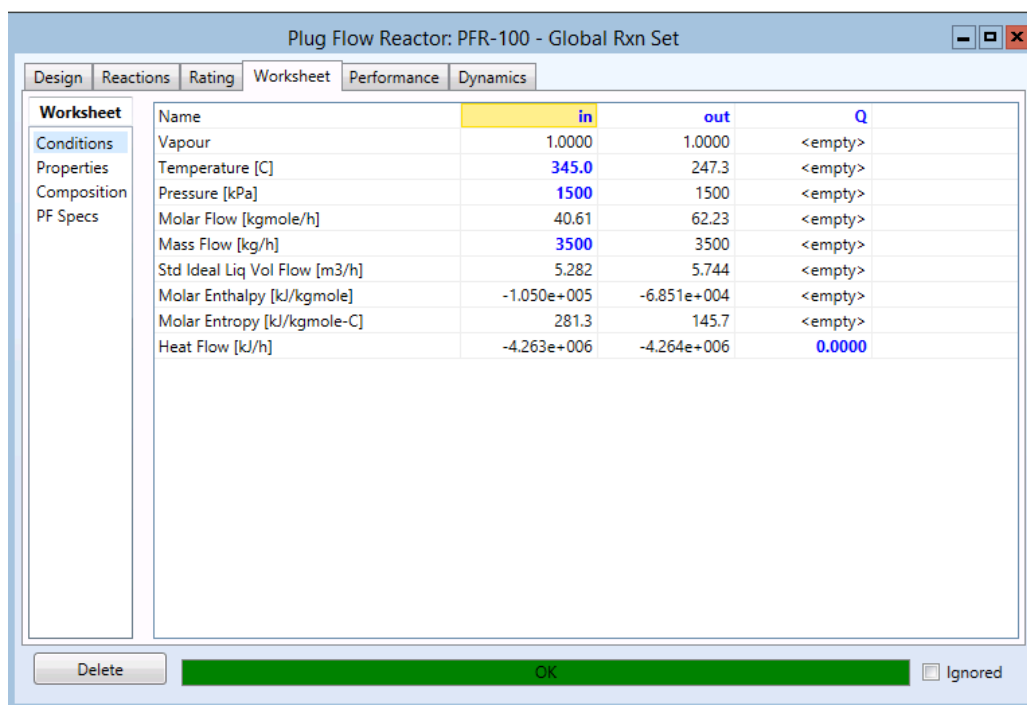


Рисунок 26 – Расчет выходной температуры в HYSYS

4.4.3 Аппаратурный расчет

С помощью программного обеспечения HYSYS определили следующие параметры реактора:

$$\text{Объем реактора} = 0,3770 \text{ м}^3$$

$$\text{Высота слоя катализатора в реакторе} = 3 \text{ м}$$

$$\text{Диаметр слоя катализатора в реакторе} = 0,4 \text{ м}$$

Заданная производительность установки = 40 000 т/год, принимаем в работе 8000ч/год и 20% этого времени на регенерацию катализатора, итого 6400ч/год.

Диаметр реактора рассчитаем так, чтобы перепад давления в слое катализатора не превышал допустимого значения $\Delta P_{\text{доп}}$.

Величину $\Delta P_{\text{доп}}$ примем [48]:

$$\Delta P_{\text{доп}} = 0,27 \cdot 10^6 \text{ Па}$$

Определим среднюю температуру в реакторе:

$$T_{\text{ср}} = \frac{T_{\text{вх}} + T_{\text{вых}}}{2} = \frac{618 + 554,87}{2} = \mathbf{586,4 \text{ К}}$$

Давление с учетом потерь:

$$P_{\text{ср}} = P + \frac{\Delta P_{\text{доп}}}{2} = 1500 - \frac{270}{2} = \mathbf{1230 \text{ кПа}}$$

Объем газов, проходящих через свободное сечение:

$$V = \frac{P_n V_n}{T_n} \cdot \frac{GT_{\text{ср}}}{M_{\text{ср}} P_{\text{ср}}} \quad (10)$$
$$V = \frac{0,1 \cdot 22,4}{273} * \frac{6666,67 \cdot 586,4}{86 \cdot 1230} = 0,084 \text{ м}^3/\text{с}$$

Исходя из известных нам высоты и объема катализатора подбираем значения диаметра реактора и сетки вокруг центральной трубы.

$$V_{\text{kat}} = \frac{G_{\text{kat}}}{\rho_{\text{kat}}}; \quad H_{\text{kat}} = \frac{V_{\text{kat}}}{F} \quad (11)$$

$$\text{Отсюда } F = \frac{V_{\text{kat}}}{H_{\text{kat}}} = \frac{0,3770}{3} = 0,13 \text{ м}^2$$

где F – площадь кольцевого сечения между стаканами.

Принимаем диаметр сетки вокруг центральной трубы D_c равным 5 см, подставляем в формулу для площади кольцевого сечения между стаканами и находим диаметр реактора.

$$F = \frac{\pi[(D_p - 4\delta)^2 - D_c^2]}{4} \quad (12)$$

где $\delta = 0,02$ м – величина зазора.

Получаем диаметр реактора равным 0,5м.

Высота сетки у трубы равна:

$$H_c = H_{kat} - 0.4 \quad (13)$$

$$H_c = 3 - 0,4 = 2,6\text{м}$$

Площадь сетки – площадь цилиндра диаметром D_c :

$$F_c = \pi \cdot D_c \cdot H_c \quad (14)$$

$$F_c = 3,14 \cdot 0,05 \cdot 2,6 = \mathbf{0,408 \text{ м}^2}$$

Рассчитываем радиальную скорость газовой смеси в наиболее узком месте (у сетки), м/с:

$$w = \frac{V}{F_c} \quad (15)$$

$$\omega = \frac{0,084}{0,408} = \mathbf{0,206 \text{ м/с}}$$

Для определения реальной потери напора в аппарате необходимо рассчитать параметры слоя и газовой смеси. Примем, что катализатор представляет собой цилиндрики, диаметром 3 – 4 мм и высотой 3 – 10 мм.

Определим объем шара, эквивалентный объему частицы катализатора, $V_{шара}, \text{ м}^3$

$$V_{шара} = \frac{\pi \cdot d^2}{4} h \quad (16)$$

$$V_{шара} = \frac{3,14 \cdot (0,003)^2}{4} 0,005 = \mathbf{3,53 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3}$$

Сторона куба, описанного вокруг шара, равна эквивалентному диаметру этого шара:

$$d_э = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_{ш}}{\pi}} \quad (17)$$

$$d_э = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 3,53 \cdot 10^{-8}}{3,14}} = \mathbf{0,00407 \text{ м}}$$

Объем куба равен:

$$V_{куба} = d_{шара}^3 \quad (18)$$

$$V_{куба} = 0,00407^3 = \mathbf{6,75 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3}$$

Порозность слоя катализатора при упорядоченном расположении частиц:

$$\lambda = \frac{V_{шара}}{V_{куба}} \quad (19)$$

$$\lambda = \frac{3,53 \cdot 10^{-8}}{6,75 \cdot 10^{-8}} = \mathbf{0,523}$$

Рассчитаем потери напора на 1 метр толщины слоя катализатора:

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{255(1-\lambda)^{1.35}}{\lambda^{0.29}} \cdot \frac{w^2 \rho_{см}}{d_э} \cdot \left(\frac{v_{см}}{d_э w}\right)^{0.35} \quad (20)$$

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{255(1-0,523)^{1.35}}{0,523^{0.29}} \cdot \frac{0,206^2 \cdot 691,53}{0,00407} \cdot \left(\frac{1,96 \cdot 10^{-8}}{0,00407 \cdot 10,206}\right)^{0.35} = 0,019583 \text{ МПа/м}$$

Толщина слоя в стакане H равна:

$$H = \frac{D_p - 4\delta - D_c}{2} \quad (21)$$

$$H = \frac{0,5 - 4 \cdot 0,02 - 0,05}{2} = 0,185 \text{ м}$$

В таком случае потери давления через слой катализатора:

$$\Delta P = \frac{\Delta P}{H} \cdot H \quad (22)$$

$$\Delta P = 0,0196 \cdot 0,185 = 3622 \text{ Па} = \mathbf{0,0036 \text{ МПа}}$$

Полученная величина не превышает допустимого $\Delta P_{доп} = 0,27 \cdot 10^6 \text{ Па}$.

Полная высота реактора (без штуцеров)

$$H_{\text{полная}} = (D_p + 0,425) + (0,2 + H_{\text{кат}}) + (D_p + 0,225) \quad (23)$$

$$H_{\text{полная}} = (0,5 + 0,425) + (0,2 + 3) + (0,5 + 0,225) = 4,85 \text{ м}$$

Принимаем высоту реактора 5м.

4.4.4 Конструктивный расчет

Приняли вертикальную ориентацию аппарата. Данный аппарат разместим на опорных лапах. Выбор типа лап будет осуществляться исходя из максимального веса аппарата.

Катализатор будет расположен одной секцией на перфорированной решетке. Под слоем и над слоем катализатора будут располагаться фарфоровые шары для предотвращения уноса катализатора. Шары и решетка защищают выводной штуцер реактора от попадания на него катализатора вместе с продуктами реакции.

Для цилиндрического реактора толщина обечайки определяется по формуле (20):

$$S > p \cdot D / (2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi - p) + c \quad (24)$$

где p – давление в аппарате, 1,5 МПа;

$[\sigma]$ – допускаемое напряжение для стали 12Х18Н10Т, принимаем 110 МПа;

φ – коэффициент ослабления сварного шва, нет неукрепленных отверстий поэтому принимаем 0,95;

c – поправка на коррозию, принимаем 0,002 м.

$S > 1,5 \cdot 0,5 / (2 \cdot 110 \cdot 0,95 - 1,5) + 0,002 = 0,0056$ м или 5,6 мм. Принимаем толщину корпуса 10 мм согласно рекомендациям [49].

Выбор крышки и днища

Наиболее распространенными в химическом машиностроении являются эллиптические отбортованные крышки по ГОСТ 6533 – 68 [48]. Из конструктивных соображений стенку крышки принимаем равной толщине стенки обечайки $s_d = s = 10$ мм (рисунок 27).

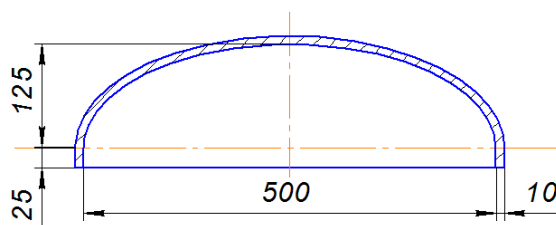


Рисунок 27 – Крышка аппарата [48]

К характеристикам крышки относят:

- высота борта днища, 25 мм;
- масса днища, 25,5 кг;
- объем днища, 0,0213 м³.

Подбор штуцеров и фланцев

Диаметр необходимых штуцеров определим по формуле (25):

$$d_{шт} = \sqrt{\frac{V}{0,785w_{шт}}} \quad (25)$$

где $w_{шт}$ – скорость паровой фазы в штуцере.

Скорость газовой смеси равна 8,6 м/с, примем 10 м/с. Тогда можно рассчитать штуцера для ввода исходной смеси и вывода продуктов реакции:

$$d_{шт} = \sqrt{\frac{0,058}{0,785 \cdot 10}} = 0,079 \text{ м, принимаем } d_{шт} = 80 \text{ мм}$$

Выгрузка катализатора будет осуществляться через люки в нижней части аппарата на боковой стенке обечайки, а загрузка через съемную крышку, которая крепится к корпусу на фланцах.

Далее произведем расчет массы аппарата для выбора опорных лап.

Примерная масса аппарата складывается из следующих составляющих:

1) Масса обечайки:

$$m_{об} = 0,785 \cdot (D_n^2 - D_{вн}^2) H_{об} \cdot \rho \quad (26)$$

где D_n – наружный диаметр аппарата, $D_n = 0,52$ м;

$D_{вн}$ – внутренний диаметр аппарата, $D_{вн} = 0,50$ м;

$H_{об}$ – высота цилиндрической части аппарата, $H_{об} = 5,10$ м;

ρ – плотность стали, $\rho = 7900$ кг/м³.

$$m_{об} = 0,785 \cdot (0,52^2 - 0,50^2) \cdot 5,10 \cdot 7900 = 645,20 \text{ кг.}$$

2) Масса катализатора:

$$m_{\text{кат}} = V_{\text{кат}} \cdot \rho_{\text{кат}} \quad (27)$$

где $V_{\text{кат}}$ – объем реакционной зоны, м^3 ;

$\rho_{\text{кат}}$ – насыпная плотность катализатора, $\text{кг}/\text{м}^3$.

$$m_{\text{кат}} = V_{\text{кат}} \cdot \rho_{\text{кат}} = 0,3770 \cdot 730 = 275,21 \text{ кг.}$$

3) Масса фарфоровых шаров:

$$m_{\text{ф}} = \left(V_{\text{в}} + 0,2 \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} \right) (1 - \varepsilon) \rho_{\text{ф}} \quad (28)$$
$$m_{\text{ф}} = \left(0,03 + 0,2 \cdot \frac{3,14 \cdot 0,5^2}{4} \right) (1 - 0,4) \cdot 3960 = 160,4 \text{ кг}$$

Принимаем, что масса всех вспомогательных устройств (штуцеров, люков и т.д.) составляет 20% от основной массы аппарата. Тогда:

$$m_{\text{р}} = m_{\text{об}} + m_{\text{кат}} + m_{\text{ф}} + 2 \cdot m_{\text{д}} = 1,2 \cdot (645,2 + 275,21 + 160,4 + 2 \cdot 25,5) = 1131,8 \text{ кг.}$$

Массу воды при гидроиспытании определим по формуле (29):

$$m_{\text{в}} = 1000 \cdot (0,785 \cdot D^2 \cdot H_{\text{об}} + 2 \cdot V_{\text{д}}) \quad (29)$$

где $V_{\text{д}}$ – объем днища, м^3 .

$$m_{\text{в}} = 1000 \cdot (0,785 \cdot D^2 \cdot H_{\text{об}} + 2 \cdot V_{\text{д}}) = 1000 \cdot (0,785 \cdot 0,50^2 \cdot 5,10 + 2 \cdot 0,0213) = 1043,475 \text{ кг.}$$

Максимальный вес аппарата:

$$m_{\text{max}} = m_{\text{р}} + m_{\text{в}} = 1131,8 + 1043,475 = 2175,293 \text{ кг} = 0,021 \text{ МН.}$$

Примем вес с загрузкой сырья на 25 % больше общего веса: $Q = 0,027 \text{ МН}$

Размеры лапы, которая сможет выдержать вес всего аппарата, приведены на рисунке 30.

При расчете лап определяем размеры ребер. Отношение вылета к высоте ребра l/h рекомендуют принимать равным 0,5. Толщину ребра определяют по формуле (26):

$$\delta = \frac{G \cdot 2,24}{k \cdot n \cdot z \cdot l \cdot \sigma} + C_k + C_{\text{окр}}, \quad (30)$$

где G – максимальный вес аппарата, МН;

n – число лап, принимаем 2;

z – число ребер на одной лапе, принимаем 2;

l – вылет опоры, м;

σ – допускаемое напряжение на сжатие, принимаем 100 МН/м^2 .

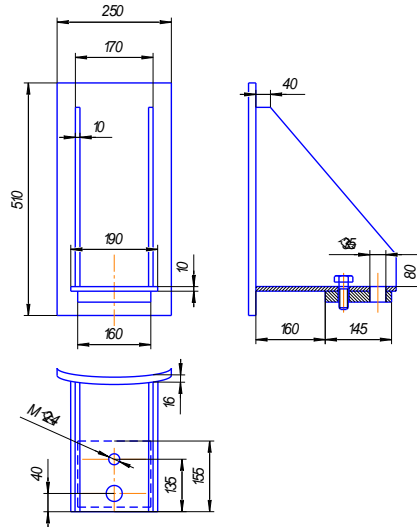


Рисунок 28 – Опорная лапа

Коэффициент k в начале принимаем равным 0,6, а затем уточняем по графику [48].

$$\delta = \frac{2,24 \cdot G}{k \cdot n \cdot z \cdot l \cdot \sigma} + C_k = \frac{2,24 \cdot 0,030}{0,6 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 0,1 \cdot 100} + 0,001 = 0,004 \text{ м} \quad (31)$$

Отношение $l/\delta = 0,1/0,003 = 25$. По графику проверяем коэффициент k . Он принимает значение 0,2, поэтому пересчитаем толщину ребра:

$$\delta = \frac{2,24 \cdot G}{k \cdot n \cdot z \cdot l \cdot \sigma} + C_k = \frac{2,24 \cdot 0,030}{0,2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 0,1 \cdot 100} + 0,001 = 0,010 \text{ м.}$$

Прочность сварного шва должна отвечать условию (32):

$$G/n \leq 0,7 \cdot L_{\text{ш}} \cdot h_{\text{ш}} \cdot \tau_{\text{ш}}, \quad (32)$$

где $L_{\text{ш}}$ – общая длина сварных швов, м;

$h_{\text{ш}}$ – катет сварного шва, принимаем 0,008 м;

$\tau_{\text{ш}}$ – допускаемое напряжение материала шва на срез, принимаем 80 МН/м^2 .

Общая длина сварного шва:

$$L_u = 4 (h + \delta) = 4(0,2 + 0,010) = 0,84 \text{ м} \quad (33)$$

Прочность сварного шва проверим по формуле (34):

$$0,030/4 = 0,0075 \text{ МН} < 0,7 \cdot 0,84 \cdot 0,008 \cdot 80 = 0,376 \text{ МН}, \quad (34)$$

т.е. прочность обеспечена.

Далее необходимо определить толщину слоя теплоизоляционного материала, покрывающего наружную поверхность аппарата, с целью снижения тепловых потерь и обеспечения требований безопасности и охраны труда при обслуживании теплоизолирующих установок. Толщину теплоизоляционного слоя определим по формуле (35):

$$\delta_{uz} = \frac{\lambda_{uz} \cdot (t_{cm} - t_{uz})}{\alpha_n \cdot (t_{uz} - t_{o.c})}, \quad (35)$$

где λ_{uz} – коэффициент теплопроводности изоляционного слоя, Вт/м²·К;

t_{cm} – температура наружной стенки корпуса, °С;

t_{uz} – температура поверхности изоляционного слоя, °С;

α_n – коэффициент теплоотдачи, определяющий суммарную скорость переноса теплоты конвекцией и тепловым излучением:

$$\alpha_n = 9,74 + 0,07 \cdot V_t \quad (36)$$

где $V_t = t_{uz} - t_{o.c}$.

В качестве теплоизоляционного материала выберем совелит с коэффициентом теплопроводности $\lambda_{uz} = 0,098$ Вт/м²·К. Примем $t_{o.c} = 20^\circ\text{С}$, $t_{uz} = 45^\circ\text{С}$, $t_{cm} = 300^\circ\text{С}$. Тогда коэффициент теплоотдачи:

$$\alpha_n = 9,74 + 0,07 \cdot (45 - 20) = 11,49.$$

Толщина изоляции:

$$\delta_{uz} = \frac{\lambda_{uz} \cdot (t_{cm} - t_{uz})}{\alpha_n \cdot (t_{uz} - t_{o.c})} = \frac{0,098 \cdot (300 - 45)}{11,49 \cdot (45 - 20)} = 0,145 \text{ м или } 145 \text{ мм}.$$

Так как начальная температура реакции держится на уровне 335°С , то для всего реактора можно принять одну и ту же толщину изоляции.

5 Анализ результатов

Для описанных превращений были подобраны константы скорости реакции, они приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Кинетические параметры реакций

№	Реакция	Константа скорости		E _A , кДж/ моль
		375°С	400°С	
1	Гексан ↔ 2 – метилпентан	1,483	1,644	15
2	Гексан ↔ 3 – метилпентан	1,483	1,644	15
3	2 – метилпентан ↔ 3 – метилпентан	0,147	0,168	20
4	Циклогексан ↔ Бензол + Н ₂	0,048	0,063	40
5	Метилциклопентан ↔ Бензол + Н ₂	0,048	0,063	40
6	2 – метилпентан → 2,3–диметилбутан	0,073	0,084	20
7	3 – метилпентан → 2,2–диметилбутан	0,073	0,084	20
8	2,2–диметилбутан ↔ 2,3–диметилбутан	0,029	0,034	25
9	Гексан → Бутан + Этилен	0,041	0,046	16
10	Гексан → Этан + Бутен	0,041	0,046	16
11	Гексан → Метан + Пентен	0,001	0,001	16
12	Гексан → Пропан + Пропен	0,000	0,001	16
13	Гексан + Н ₂ → Пропан + Пропан	0,000	0,001	16
14	2 – метилпентан ↔ Метилциклопентан + Н ₂	0,000	0,000	50
15	3 – метилпентан ↔ Метилциклопентан + Н ₂	0,000	0,000	50
16	Бензол + Этилен ↔ Этилбензол	205,243	229,182	16
17	Бензол + Этан ↔ Толуол + Метан	71,835	80,214	16
18	Гептан ↔ Толуол + Н ₂	43,958	50,457	20
19	Гексан ↔ Гептан + i-пентан	0,147	0,168	20
20	Гексан ↔ Пентан + 2 – метилгексан	0,024	0,028	20
21	Бутан ↔ i-бутан	9,236	10,313	16
22	Гептан ↔ 2 – метилгексан	6,157	6,875	16

В результате протекания процесса в модели реактора получена смесь следующего состава (таблица 8).

Таблица 8 – Компонентный состав полученной смеси

№	Углеводород	Состав, % мольн.	
		T=375°C	T=400°C
1	23-диметилбутан	4,53	4,64
2	3-метилпентан	5,49	6,99
3	2-метилпентан	16,20	16,74
4	22-диметилбутан	8,28	8,63
5	Метилциклопентан	0,23	0,1
6	Циклогексан	0,25	0,05
7	Гексан	3,7	5,56
8	Бензол	6,74	4,31
9	Метан	9,80	9,62
10	Этан	0,59	0,58
11	Пропан	0,15	0
12	Бутан	8,56	8,56
13	Этен	0,12	0,24
14	Пропен	0,23	0
15	Бутен	0,36	0,37
16	Пентен	0,07	0,24
17	Этилбензол	6,45	5,46
18	Толуол	8,54	9,85
19	i – бутан	10,59	10,44
20	Гептан	1,88	1,5
21	i – пентан	1,16	1,12
22	2-метилгексан	5,88	4,79
23	Пентан	0,20	0,20

Результаты проверки модели реактора на адекватность экспериментальным данным приведены в таблицах 9-10.

Таблица 9 –Состав углеводородных групп в эксперименте и модели при 375°С

№	Группа углеводородов	Состав, % мольн		Относительная погрешность $\Delta = \left \frac{\text{эксп}-\text{модель}}{\text{модель}} \right * 100\%$
		Эксперимент	Модель	
1	Парафины	23,37	24,89	6,10
2	Изопарафины	53,53	52,12	2,63
3	Ароматика	19,68	21,73	9,40
4	Нафтены	0,56	0,48	14,40
5	Олефины	0,54	0,78	30,48

Таблица 10 –Состав углеводородных групп в эксперименте и модели при 400°С

№	Группа углеводородов	Состав, % мольн		Относительная погрешность $\Delta = \left \frac{\text{эксп}-\text{модель}}{\text{модель}} \right * 100\%$
		Эксперимент	Модель	
1	Парафины	26,95	26,01	3,59
2	Изопарафины	53,11	53,35	0,45
3	Ароматика	18,98	19,61	3,20
4	Нафтены	0,15	0,16	4,97
5	Олефины	0,81	0,85	3,99

В модели сохранены основные зависимости, полученные в эксперименте: с ростом температуры наблюдается увеличение парафинов и олефинов, концентрации изопарафинов и нафтенов остается практически неизменной, содержание ароматических углеводородов снижается.

В дальнейшем необходимо уточнение значений энергии активации для более точного описания экспериментальных данных в модели. На данном этапе можно считать, что модель адекватно описывает полученные данные.

6 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

В настоящее время, одной из основных задач химической технологии топлива является улучшение качества топлива путем внедрения на российских предприятиях технологий мирового уровня. К таким процессам можно отнести процесс переработки бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах. Целью данного процесса является получение высокооктанового бензина.

Правильный подбор условий проведения процесса определяет качество продуктов и эффективность проведения процесса.

Поэтому целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является обоснование целесообразности разработки модели реактора, которая будет отвечать требованиям ресурсоэффективности.

6.1 Предпроектный анализ

6.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Каждое предприятие стремится с минимальными затратами получить как можно больше автомобильного бензина, отвечающего современным требованиям. В связи с этим, целевым рынком для результатов исследования будут Российские НПЗ. Сегментируем рынок услуг по разработке оптимального процесса по следующим критериям: размер НПЗ и вид продукции, на который направлена его деятельность. Карта сегментирования представлена на рисунке 29.

		Вид целевой продукции		
		Бензин	Дизельное топливо	Сжиженный газ
Размер компании	Крупные			
	Средние			
	Мелкие			

ОАО «ТомскНИПИнефть»	ООО «Томскнефтепроект»	ООО «Сибур»

Рисунок 29 - Карта сегментирования рынка услуг по разработке оптимального процесса облагораживания бензинов

6.1.2 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 с имеющимися аналогами и определить направления для ее будущего совершенствования. Целесообразнее проводить данный анализ с помощью оценочной карты, приведенной в таблице 11.

Таблица 11 – 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							
Повышение производительности труда пользователя	0,10	5	5	3	0,50	0,50	0,3
Удобство в эксплуатации	0,10	5	3	5	0,50	0,30	0,5
Качество продукта	0,30	5	4	3	1,50	1,20	0,90
Длительность производственного цикла	0,10	5	3	4	0,50	0,30	0,40
Простота эксплуатации	0,10	5	4	3	0,50	0,40	0,30

Продолжение таблицы 11

Экономические критерии оценки эффективности							
Конкурентоспособность продукта	0,10	5	4	4	0,50	0,40	0,40
Уровень проникновения на рынок	0,07	5	4	5	0,35	0,28	0,35
Цена	0,09	4	3	4	0,36	0,27	0,36
Предполагаемый срок эксплуатации	0,04	4	3	4	0,16	0,12	0,16
Итого	1,00	43	33	35	4,87	3,77	3,67

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i \quad (37)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i – го показателя.

K конкурентным преимуществам производимого продукта, можно отнести: высокое качество продукта, простоту эксплуатации и высокую конкурентоспособность продукта. Эти преимущества позволяют завоевать доверие покупателей путем предложения товара высокого качества.

6.1.3 Диаграмма Исикава

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

Область применения диаграммы:

- Выявление причин возникновения проблемы;
- Анализ и структурирование процессов на предприятии;
- Оценка причинно-следственных связей.



Рисунок 30 – Причинно-следственная диаграмма для внедрения модели процесса «Цеоформинг» в производство

6.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

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

Таблица 12 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
Определен имеющийся научно-технический задел	5	4
Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	5	4
Определены отрасли и технологии (товары и услуги) для предложения на рынке	5	5
Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	5	5
Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	3
Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	3
Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	4
Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	2
Определены пути продвижения научной разработки на рынок	4	4
Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	5	5
Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	1	1
Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	3	3
Имеется команда для коммерциализации научной разработки	3	2
Проработан механизм реализации научного проекта	4	4
Итого баллов	55	50

Так как значение получилось от 55 до 50 – то перспективность проекта можно считать выше средней. Для увеличения уровня перспективности необходимо, в первую очередь, проработать вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок, а также вопросы

использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот, для этого возможно необходимо привлечь сторонних специалистов.

6.1.5 Методы коммерциализации результатов научно – технического исследования

Задача данного раздела магистерской диссертации – выбор метода коммерциализации объекта исследования и обоснование его целесообразности. Для разработанной модели реактора облагораживания УВ на цеолитах методом коммерциализации был выбран инжиниринг.

Инжиниринг выделяют как самостоятельный вид коммерческих операций, который предполагает предоставление на основе договора инжиниринга одной стороной (консультант), другой стороне (заказчику), комплекса или отдельных видов инженерно-технических услуг, связанных с проектированием и вводом объекта в эксплуатацию, с разработкой новых технологических процессов на предприятии заказчика, усовершенствованием имеющихся производственных процессов вплоть до внедрения изделия в производство и даже сбыта продукции.

Данный вид коммерциализации поможет в продвижении продукта на рынок товаров и услуг, и, в случае успеха у одних, другие компании и организации могут заинтересоваться произведенной продукцией, тем самым возможно расширение рынка потребителей.

6.2 Инициация проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы уже существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать между собой и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта.

Таблица 13 – Заинтересованные стороны исследования

Заинтересованные стороны проекта	Ожидание заинтересованных сторон
ООО «АНГК»	Модель реактора превращений бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах

Таблица 14 – Цели и результат проекта

Цели исследования	Разработка модели реактора превращений углеводов на цеолитсодержащих катализаторах
Ожидаемые результаты исследования	Получение результатов по работе с математической моделью
Критерии приемки результатов исследования	Адекватность полученных результатов
Требования к результатам исследования	Стандартизация готового продукта

Организационная структура проекта отражает состав рабочей группы, роль каждого участника, функции и трудозатраты в проекте.

Таблица 15 – Рабочая группа проекта

ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, дни
Самборская Марина Анатолевна, НИ ТПУ, кафедра ХТТ и ХК, доцент, к.т.н.	Руководитель	Координация деятельности проекта	24
Чердниченко Ольга Алексеевна, НИ ТПУ, кафедра ХТТ и ХК, магистрант	Студент (магистрант)	Выполнение НИР	80
Креницына Зоя Васильевна, НИ ТПУ, кафедра менеджмента, доцент, к.т.н.	Эксперт проекта	Консультант ЭЧ	21
Раденков Тимофей Александрович, НИ ТПУ, кафедра ЭБЖ, ассистент	Эксперт проекта	Консультант СО	21
Итого:			146

6.3 Планирование управления научно – исследовательским проектом

6.3.1 Контрольные события проекта

Контрольные события проекта необходимо закрепить в форме таблицы с ключевыми событиями проекта, их датами и результатами, которые необходимо получить.

Таблица 16 – Контрольные события проекта

Контрольное событие	Дата	Результат
Разработка технического задания	19.03.2016	Бланк заданий на выполнение магистерской диссертации
Изучение литературы	02.04.2016	Литературный обзор
Формирование и расчет математической модели	16.04.2016	Расчетная часть
Оформление выводов	19.04.2016	Выводы по работе
Оценка эффективности производства и применения проектируемого процесса	07.05.2016	Раздел экономической эффективности проекта
Разработка социальной ответственности по теме	21.05.2016	Раздел социальная ответственность
Оформление пояснительной записки	30.05.2016	Магистерская диссертация

6.3.2 План проекта

Для выполнения научных исследований формируется рабочая группа, в состав которой входят бакалавр, научный руководитель, консультант по части

социальной ответственности (СО) и консультант по экономической части (ЭЧ) ВКР.

Составим перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования, проведем распределение исполнителей по видам работ. Примерный порядок составления этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведены в таблице 17.
















Таблица 17 – Календарный план проекта

Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
Разработка технического задания	7	13.03	19.03	Руководитель, консультант ЭЧ, СО, магистрант
Изучение литературы, составление литературного обзора	14	20.03	02.04	Магистрант
Формирование и расчет математической модели	14	03.04	16.04	Руководитель, магистрант
Обсуждение полученных результатов	3	17.04	19.04	Руководитель, магистрант
Оформление выводов	4	20.04	23.04	Магистрант
Оценка эффективности производства и применения проектируемого процесса	14	24.04	07.05	Консультант по ЭЧ, магистрант
Разработка социальной ответственности по теме	14	08.05	21.05	Консультант СО, магистрант
Оформление пояснительной записки	10	22.05	31.05	Магистрант

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм, который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. График строится в виде

таблицы 18 с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени выполнения научного проекта.

Таблица 18 –Календарный план-график проведения магистерской диссертации

Вид работ	Исполнители	Т _к , кал, дн.	Продолжительность проведения работ,														
			Март			Апрель			Май								
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	4					
Разработка технического задания	Руководитель, консультант ЭЧ, СО, магистрант	7															
Изучение литературы, составление литературного обзора	Магистрант	14															
Формирование и расчет математической модели	Руководитель, магистрант	14															
Обсуждение полученных результатов	Руководитель, магистрант	3															
Оформление выводов	Магистрант	4															
Оценка эффективности производства и применения проектируемого процесса	Консультант по ЭЧ, магистрант	14															
Разработка социальной ответственности по теме	Консультант СО, магистрант	14															
Оформление пояснительной записки	Магистрант	10															

 – Руководитель

 – Консультант ЭЧ

 – Магистрант

 – Консультант СО

6.3.3 Бюджет научно – технического исследования (НТИ)

В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты НТИ;
- затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- затраты научные и производственные командировки;
- контрагентные расходы;
- накладные расходы.

6.3.3.1 Расчет материальных затрат НТИ

Т.к. для выполнения данной ВКР не требуется материальных затрат на исходное сырье, то для такой статьи затрат, как содержание, ремонт и эксплуатация оборудования, можно лишь принять небольшой процент от стоимости основного необходимого оборудования. Примем в размере 10%. Стоимость этих затрат учтем в пункте 6.3.3.2.

6.3.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования. При приобретении спецоборудования необходимо учесть затраты по его доставке и монтажу в размере 15% от его цены. Стоимость оборудования, используемого при выполнении конкретного НТИ и имеющегося в данной научно – технической организации, учитывается в калькуляции в виде амортизационных отчислений.

Все расчеты по приобретению спецоборудования и оборудования, имеющегося в организации, но используемого для каждого исполнения конкретной темы, сводятся в таблицу 20. Время работы данного оборудования – 5 лет. Использование компьютера для данной работы составило 3 месяца.

Таблица 19– Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования для научных работ

Наименование оборудования	Количество единиц оборудования	Цена единицы оборудования руб.	Общая стоимость оборудования, руб.
Компьютер	2	24 000	48 000
Доставка, монтаж	2	4 500	9 000
Содержание, ремонт и эксплуатация	2	3 000	6 000
Амортизационные отчисления	2	1 575	3 150
Итого:			66 150

6.3.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы

В статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы окладов и тарифных ставок. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 –30 % от тарифа или оклада.

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

$$Z_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп} \quad (38)$$

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

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата (10 – 20 % от $Z_{осн}$).

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя (научного сотрудника, преподавателя) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p \quad (39)$$

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

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно – техническим работником, раб. Дн.;

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d} \quad (40)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно – технического персонала, рабочие дни .

Таблица 20 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистрант	Консультант ЭЧ	Консультант СО
Календарное число дней	365	365	365	365
Количество нерабочих дней				
– выходные дни	105	105	105	105
– праздничные дни	14	14	14	14
Потери рабочего времени				
– отпуск	24	60	24	24
– невыходы по болезни	0	0	0	0
Действительный годовой фонд рабочего времени	222	186	222	222

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_M = Z_B * (k_{пр} + k_d) * k_p \quad (41)$$

где Z_B – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от Z_B);

k_d – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5 (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: 15 – 20% от Z_B)

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

Таблица 21 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	Z_B ,руб.	$k_{пр}$	k_d	k_p	Z_M ,руб.	$Z_{дн}$,руб.	T_p ,раб.дн.	$Z_{осн}$,руб.
Руководитель	26300	0,3	0,2	1,2	15780	796,1	24	19106,4
Магистрант	2275	0,3	0,2	1,2	1365	73,4	80	5872
КонсультантЭЧ	26300	0,3	0,2	1,2	15780	796,1	21	16718,1
КонсультантСО	17000	0,3	0,2	1,2	10200	514,6	21	10806,6

6.3.3.4 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Дополнительная заработная плата рассчитывается по формуле (42) исходя из 10 - 15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{доп} = k_{доп} * Z_{осн} \quad (42)$$

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

$k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

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

В таблице 23 приведена форма расчета основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 22 – Общая заработная плата исполнителей НИ

Заработная плата	Руководитель	Магистрант	Консультант ЭЧ	Консультант СО
Основная зарплата	19106,4	5872	16718,1	10806,6
Дополнительная зарплата	2865,96	880,8	2507,72	1620,99
Зарплата исполнителя	21972,36	6752,8	19225,82	12427,59
Итого по статье С _{зп}	60378,57			

6.3.3.5 Отчисления на социальные нужды

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из формулы (43):

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} * (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (43)$$

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

На 2016 г. в соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 № 212 – ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30%. На основании пункта 1 ст.58 закона № 212 – ФЗ для учреждений осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2014 году водится пониженная ставка – 27,1%. Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Зарплата исполнителя, руб.	Отчисления во внебюджетные фонды, руб.
Руководитель	21972,36	5954,51
Магистрант	6752,8	1830,01
Консультант ЭЧ	19225,82	5210,19
Консультант СО	12427,59	3367,88
Итого	60378,57	16362,59

6.3.3.6 Накладные расходы

Накладные расходы составляют 80 – 100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы. Расчет накладных расходов ведется по формуле (44):

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} * (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (44)$$

Где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы, примем 80%.

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НИ, которая представлена в таблице 24.

Таблица 24 – Расчет бюджета затрат НИ

Наименование статьи	Сумма, руб.		
	Данный проект	Аналог 1	Аналог 2
Материальные затраты НТИ	6000,00	6000,00	6000
Специальное оборудование для научных работ	63000,00	63000,00	63000,00
Основная заработная плата исполнителей темы	52502,10	55705,68	54900,64
Дополнительная заработная плата исполнителей темы	7875,47	8355,85	8235,10
Отчисления во внебюджетные фонды	16362,59	17360,67	17109,78
Накладные расходы	48302,86	51249,22	50508,59
Итого плановая себестоимость	194 043,02	201 671,42	199 754,11

Применим следующие обозначения для сравниваемых проектов:

Данный проект – разработка моделей в среде HYSYS;

Аналог 1 – разработка моделей в среде PRO II;

Аналог 2 – разработка моделей в среде Petro – SIM.

Диаграмма, которая иллюстрирует бюджет научно – исследовательского проекта, представлена на рисунке 31.



Рисунок 31 – Диаграмма бюджета НИИ

6.3.3.7 Организационная структура проекта

В качестве организационной структуры проекта была выбрана проектная структура, т.к. основными критериями отнесения данной работы к этому виду структуры было: высокие обязательства по срокам исполнения работы, уникальность технологии и высокая взаимосвязь между отдельными частями проекта.

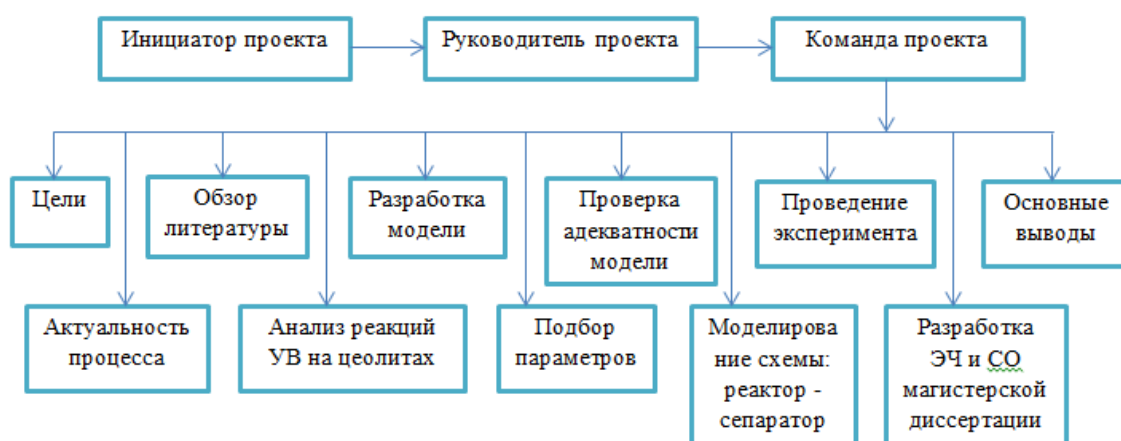


Рисунок 32 – Проектная структура проекта

6.3.3.8 Матрица ответственности

Для распределения ответственности между участниками проекта, сформировали матрицу ответственности, которая представлена в таблице 25.

Таблица 25 – Матрица ответственности

Этапы проекта	Руководитель	Магистрант	Консультант ЭЧ	Консультант СО
Разработка технического задания	О, И	С	О, И	О, С
Изучение литературы, составление литературного обзора	С	О, И	–	–
Формирование и расчет математической модели	О, С	О, И	–	–
Обсуждение полученных результатов	С	О, И	–	–
Оформление выводов	С	О, И	–	–
Оценка эффективности производства и применения проектируемого процесса	–	О, И	С	–
Разработка социальной ответственности по теме	–	О, И	–	С
Оформление пояснительной записки	–	О, И	–	–

6.3.3.9 План управления коммуникациями проекта

Была разработан план управления коммуникациями (таблица 26), который отражает требования к коммуникациям со стороны участников проекта.

Таблица 26 – План управления коммуникациями

Какая информация передается	Кто передает информацию	Кому передается информация	Когда передает информацию
Статус проекта	Руководитель проекта	Инициатору проекта	В конце срока выполнения
Обмен информацией о текущем состоянии проекта	Исполнитель проекта	Руководителю/Экспертам проекта	Еженедельно
О выполнении контрольных точек	Исполнитель проекта	Руководителю/Экспертам проекта	Не позже контрольного события по графику

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

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

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат двух (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета, с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{ri}}{\Phi_{\text{max}}} \quad (45)$$

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

Φ_{ri} – стоимость i – го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно – исследовательского проекта.

$$\text{Для данного проекта: } I_{\text{финр}}^{\text{исп.}} = \frac{194\,043,02}{201\,671,42} = 0,96$$

$$\text{Для первого аналога: } I_{\text{финр}}^{\text{исп.}} = \frac{201\,671,42}{201\,671,42} = 1$$

$$\text{Для второго аналога: } I_{\text{финр}}^{\text{исп.}} = \frac{199\,754,11}{201\,671,42} = 0,99$$

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в разгах (значение больше единицы), либо соответствующее

численное удешевление стоимости разработки в разгах (значение меньше единицы).

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

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i \quad (46)$$

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

a_i – весовой коэффициент i – го варианта исполнения разработки;

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

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности рекомендуется проводить в форме таблицы 27.

Таблица 27 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Данный проект	Аналог 1	Аналог 2
Способствует росту производительности труда пользователя	0,20	5	4	4
Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	4	4	4
Качество продукта	0,30	5	5	5
Простота эксплуатации	0,20	5	5	4
Длительность производственного цикла	0,15	4	4	4
Итого	1,00	4,7	4,5	4,3

$$I_{\text{данный проект}} = 5 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,30 + 5 \cdot 0,20 + 4 \cdot 0,15 = 4,7;$$

$$I_{1 \text{ аналог}} = 4 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,30 + 5 \cdot 0,20 + 4 \cdot 0,15 = 4,5.$$

$$I_{2 \text{ аналог}} = 4 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,30 + 4 \cdot 0,20 + 4 \cdot 0,15 = 4,3.$$

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

$$I_{\text{фин р}}^p = \frac{I_m^p}{I_{\phi}^p}, \quad I_{\text{фин р}}^a = \frac{I_m^a}{I_{\phi}^a} \quad (47)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных (таблица 28). Сравнительная эффективность проекта ($\mathcal{E}_{\text{ср}}$):

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{фин р}}^p}{I_{\text{фин р}}^a} \quad (48)$$

Таблица 28 – Сравнительная эффективность разработки

Показатели	Аналог 1	Данный проект	Аналог 2
Интегральный финансовый показатель разработки	1,00	0,98	0,97
Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,5	4,7	4,3
Интегральный показатель эффективности	4,5	4,79	4,43
Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,064		1,08

Интегральный финансовый показатель для данного проекта меньше, чем для первого аналога и больше чем для второго, это говорит о том, что данный проект обладает меньшей стоимостью, чем первый аналог, но большей чем второй. Интегральный показатель ресурсоэффективности данного проекта больше, чем у аналогов. Интегральный показатель эффективности, рассчитанный на основании данных первых двух показателей, показывает преимущество данного проекта. Сравнение эффективности вариантов исполнения показало, что данный вариант решения с позиции финансовой и ресурсной эффективности является более приемлемым.

7 Социальная ответственность

В данном разделе ВКР объектом рассмотрения является производство высокооктановых бензинов на цеолитных катализаторах, а именно установка процесса «Цеоформинг».

Рабочим местом является производственная площадка установки процесса «Цеоформинг».

Потребителями результата данной научно-исследовательской работы являются работники установки «Цеоформинг», которые с помощью разработанной модели могут отслеживать возможные результаты и последствия изменения состава сырья, технологических параметров процесса, а также подбирать оптимальные параметры работы. Что позволит уменьшить риски возникновения чрезвычайных и опасных ситуаций на производстве, а следовательно, травмирования работников и возможных аварий.

Целью раздела являются анализ имеющихся место на объекте опасных и вредных факторов, а также мероприятий по ограничению их воздействия на персонал, создание безопасных условий труда для рабочих, перечисление организационных и технических мер, предусмотренных для чрезвычайных ситуаций, а также изучение вопроса охраны окружающей среды.

7.1 Анализ выявленных вредных факторов производственной проектируемой среды

7.1.1 Характеристика вредных факторов производственной среды

Наиболее вредные производственные факторы (повышенная или пониженная температура воздуха рабочей зоны, повышенные уровни шума и вибрации на рабочем месте, недостаточная освещенность рабочих зон, взрывы, пожары и др.) могут возникнуть при обслуживании объектов нефтегазоперерабатывающего комплекса.

7.1.2 Характеристика используемых веществ

Согласно [52] по степени воздействия на организм вредные вещества подразделяются на четыре класса опасности: 1-й - вещества чрезвычайно опасные; 2-й - вещества высокоопасные; 3-й - вещества умеренно опасные; 4-й - вещества малоопасные.

Цеолит, использующийся в работе, по степени воздействия на организм человека относится к веществам 3 класса опасности[53], бензин (нефтяной, малосернистый) является веществом малоопасным, согласно [54].

В таблице 29 приведены класс опасности и предельно допустимые концентрации (ПДК) используемых веществ в атмосферном воздухе населенных мест.

Таблица 29 – Класс опасности и ПДК веществ, используемых в работе

Вещество	Предельно допустимая концентрация, мг/м ³		Класс опасности	Влияние на организм человека
	Макс. разовая	Средне-суточная		
Цеолиты (природные и искусственные)	6	2	3	Находящиеся в воздухе аэрозоли и пыли оказывают негативное воздействие на дыхательные пути, слизистую оболочку глаз и кожный покров. Пыль, попадая на кожу, забивает сальные железы, не давая коже дышать, а попадая в организм человека ингаляционным путем, оседает в легких. Со временем, постоянное воздействие этих факторов приводит к развитию профессиональных заболеваний.
Бензин (нефтяной, малосернистый)	5	1,5	4	Пары бензина токсичны; оказывают влияние на центральную нервную систему, деятельность эндокринных желез, вызывают острые и хронические отравления; при контакте с кожей вызывают некроз тканей, гнойничковые заболевания кожи и подкожной клетчатки, а также экземы и пигментные дерматиты.
Гексан	60	-	4	Гексан оказывает раздражающее воздействие на кожу; при внутреннем потреблении повреждает легкие; при вдыхании действует как наркотическое вещество, вызывая сонливость, головокружение, поражение периферической нервной системы и онемение ног, угнетение ЦНС. Пары гексана вызывают раздражение слизистой

Продолжение таблицы 29

				глаз. При регулярном вдыхании паров гексана возникает хроническое отравление, приводящее к серьезным заболеваниям нервной системы, которые проявляются понижением чувствительности ног, быстрой утомляемостью, снижением мышечного тонуса, головными болями и даже параличом конечностей.
--	--	--	--	---

Каждый работник или посетитель производства обеспечивается следующими средствами защиты:

- головы (каска);
- органов дыхания (изолирующие дыхательные аппараты, противогазы, респираторы);
- лица и органов зрения (лицевые щитки, защитные очки, прозрачные экраны);
- кожи рук (защитные перчатки, рабочие рукавицы).

7.1.3 Микроклимат

Микроклимат производственных помещений— это климат внутренней среды этих помещений, который определяется действующими на организм человека сочетаниями температуры, влажности и скорости движения воздуха, а также температуры окружающих поверхностей.

Микроклимат влияет на процесс теплообмена и характер работы. Длительное воздействие на человека неблагоприятных метеорологических условий ухудшает его самочувствие, снижает производительность труда и приводит к заболеваниям. Для работы в условиях промышленного производства установлены следующие санитарные нормы[57]:

- Температура воздуха в холодный и переходный период времени должна быть 16 - 22°C, в тёплый период- 18 -25°C;
- Влажность воздуха не должна превышать 30 — 60 %;
- Скорость движения воздуха 0,2 -0,5 м/с.

7.1.4 Освещенность

Искусственное освещение предусматривается в помещениях, в которых недостаточно естественного света, или для освещения помещений в часы суток, когда естественная освещенность отсутствует. Оно может быть общим (все производственные помещения освещаются однотипными светильниками, равномерно расположенными над освещаемой поверхностью и снабженные лампами одинаковой мощности) и комбинированными (к общему освещению добавляется местное освещение рабочих мест светильниками, находящимися у аппарата, станка, приборов и т. д.).

По функциональному назначению искусственное освещение подразделяется на:

1) рабочее освещение (обязательно во всех помещениях и на освещаемых территориях для обеспечения нормальной работы людей и движения транспорта);

2) дежурное освещение (включается во внерабочее время);

3) аварийное освещение предусматривается для обеспечения минимальной освещенности в производственном помещении на случай внезапного отключения рабочего.

За счет рационального освещения помещений и рабочих мест обеспечивается снижение утомляемости работающих и повышается производительность труда. Нормы естественного освещения сводятся к нормированию коэффициента естественного освещения, и определяется санитарными нормами и правилами [58].

Согласно [58], на производстве где осуществляется постоянное наблюдение за ходом производственного процесса, освещенность при системе общего освещения составляет 200лк, коэффициент естественного освещения при верхнем или комбинированном освещении равен 3%.

Рабочие места, объекты, подходы к ним, проходы и переходы в темное время суток должны быть освещены. Искусственное освещение должно быть

выполнено в соответствии с установленными нормативами и обеспечивать установленный санитарными нормами уровень освещения.

7.1.5 Производственный шум

Производственные процессы сопровождаются значительным шумом и вибрацией. Под влиянием интенсивного шума наступают повышенная утомляемость и раздражительность, плохой сон, головная боль, ослабление памяти, внимания и остроты зрения, что ведет к снижению производительности труда и часто является причиной травматизма [59]. На данной производственной площадке основными источниками шума являются – движущие механизмы производственных машин, такие как насосы – насосный блок, сам реактор превращения углеводов и сепаратор для разделения полученных в результате процесса продуктов.

Шум на производстве наносит большой ущерб, вредно действуя на организм человека и снижая производительность труда. Утомление рабочих и операторов из-за сильного шума увеличивает число ошибок при работе, способствует возникновению травм.

Шум – это совокупность звуков различной частоты и интенсивности, возникающих в результате колебательного движения частиц в упругих средах (твёрдых, жидких, газообразных) [51]. Для оценки действия шума на человека введено понятие уровня шума, измеренного в децибелах (дБ). Допустимые шумовые характеристики рабочих мест регламентируются [60]. В соответствии с требованиями [60] в производственных помещениях допускается уровень шума до 80 дБ.

7.1.6 Производственная вибрация

Вибрация – это механические колебания твёрдых тел – частей аппаратов, машин, оборудования, воспринимаемое организмом человека как сотрясения. Часто вибрации сопровождаются слышимым шумом.

Источниками вибрации на данной площадке, как и шума, являются – движущие механизмы производственных машин, такие как насосы – насосный блок, сам реактор превращения углеводов (площадки для ремонта и

обследования) и сепаратор для разделения полученных в результате процесса продуктов.

Вибрация воздействует на центральную нервную систему, желудочно-кишечный тракт, органы равновесия (вестибулярный аппарат), вызывает головокружение, онемение конечностей, заболевание суставов. Под влиянием интенсивного шума и вибрации наступают повышенная утомляемость и раздражительность, плохой сон, головная боль, ослабление памяти, внимания и остроты зрения, что ведет к снижению производительности труда (в среднем на 10—15%) и часто является причиной травматизма.

Кроме вредного воздействия на организм человека, вибрации оказывают вредное воздействие и на производственное оборудование, коммуникации и сооружения [61].

Гигиенические допустимые уровни вибрации регламентирует [62].

В производственных условиях с целью предотвращения вредного воздействия шума и вибрации на организм человека необходимо добиваться, чтобы уровни шума и вибрации не превышали допустимых значений.

Основными методами снижения шума, согласно [63], являются следующие:

- устранение причин шума и вибрации или существенное их ослабление в источнике образования;
- изоляция источников шума и вибрации от окружающей среды средствами звуко- и виброизоляции, звуко- и вибропоглощения;
- применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения;
- уменьшение плотности звуковой энергии помещений, отражений от стен, перекрытий (акустическая обработка);
- архитектурно-планировочные решения с рациональным размещением технологического оборудования, машин, механизмов;
- применение средств индивидуальной защиты [64].

7.2 Анализ опасных факторов производственной среды

7.2.1 Механические опасности

Как правило, травмы, полученные механическим путем, не являются случайными. Это связано, в первую очередь, с несоблюдением техники безопасности при эксплуатации и обслуживании различной техники и предметов, которые не были вовремя устранены.

Источников механической опасности на производстве огромное количество. Например, движущим механизмом для перемещения перерабатываемой среды являются насос, открытые движущиеся части которого травмируют работников при несоблюдении правил техники безопасности. Также установки характеризуются огромными размерами, их обслуживание и ремонт в связи с этим является затруднительным и травмоопасным (ремонт на большой высоте и т.д.). В ходе неправильной эксплуатации установок случаются взрывы или пожары. В связи с этим, работники подвержены воздействию от осколков, обломков или ударной волны. Наличие в системе высокого давления и высокой температуры также служит причиной для травм.

Для того чтобы защитить себя от травм на производстве, работники строго соблюдают все технические регламенты по эксплуатации оборудования, систему планово-предупредительного ремонта (ППР) и правила поведения на производственной площадке. Во время нахождения в опасной зоне работники используют средства индивидуальной защиты [65]. К средствам коллективной защиты для предотвращения механического травмирования относят ограждения и блокировочные устройства.

7.2.2 Электробезопасность

Для протекания непрерывного технологического процесса его обеспечивают безопасным электрическим оборудованием, а также создают благоприятные условия труда для человека, связанного с электричеством [51]. При нарушении технического регламента по эксплуатации или неисправности

электрооборудования возникает опасность воздействия электрического тока на человека.

Электробезопасность обеспечивается в соответствии с [66] и относится к особо опасной категории. К основным техническим средствам защиты от действия электрического тока на производственных площадках относят: изоляцию токопроводящих частей и их контроль, установки оградительных устройств, предупредительная сигнализация и блокировка, применение предупреждающих плакатов, защитное заземление, зануление и отключение.

Т.к. все основное оборудование производства находится на открытой площадке, необходимо применять средства защиты от воздействия молний на технологическое оборудование, действие которых являются причинами возникновения пожаров и взрывов на производстве [66]. К комплексу средств молниезащиты зданий и сооружений относят устройства защиты от прямых ударов молний (внешняя молниезащита) и устройств защиты от вторичных воздействий молний (внутренняя молниезащита).

Особое внимание уделяют защите от статического электричества. Для его снижения применяют специальное покрытие полов, которое выполнено из линолеума антистатического поливинилхлоридного, а рабочие места снабжаются резиновыми ковриками.

7.2.3 Термические опасности

Источником термической опасности на данном производстве являются теплообменное оборудование, а также реактор, в котором проходит реакция. К тому же, установка эксплуатируется при повышенной температуре 360-460°C. Нарушение герметичности оборудования, приводит к получению ожогов.

Для того чтобы избежать термических повреждений, нужно следовать инструкции при эксплуатации оборудования.

Используемые средства защиты:

- лицевые щитки, защитные очки, прозрачные экраны;
- защитные перчатки, рабочие рукавицы;
- спецодежда;

- каски.

7.2.4 Пожаровзрывобезопасность

Пожарная профилактика представляет собой комплекс организационных и технических мероприятий, направленных на обеспечение безопасности, на предотвращение пожара, ограничения его распространения, а также создания условий для успешного тушения пожара.

По [67] к опасным факторам пожара, воздействующим на людей и имущество, относятся:

- 1) пламя и искры;
- 2) тепловой поток;
- 3) повышенная температура окружающей среды;
- 4) повышенная концентрация токсичных продуктов горения и термического разложения;
- 5) пониженная концентрация кислорода;
- 6) снижение видимости в дыму.

К сопутствующим проявлениям опасных факторов пожара относятся:

- 1) осколки, части разрушившихся зданий, сооружений, строений, транспортных средств, технологических установок, оборудования, агрегатов, изделий и иного имущества;
- 2) радиоактивные и токсичные вещества и материалы, попавшие в окружающую среду из разрушенных технологических установок, оборудования, агрегатов, изделий и иного имущества;
- 3) вынос высокого напряжения на токопроводящие части технологических установок, оборудования, агрегатов, изделий и иного имущества;
- 4) опасные факторы взрыва, происшедшего вследствие пожара;
- 5) воздействие огнетушащих веществ.

Среди организационных и технических мероприятий, осуществляемых для устранения возможности пожара, выделяют следующие меры:

- использование только исправного оборудования;

- проведение периодических инструктажей по пожарной безопасности;
- назначение ответственного за пожарную безопасность помещения;
- отключение электрооборудования, освещения и электропитания по окончании работ;
- курение в строго отведенном месте;
- содержание путей и проходов для эвакуации людей в свободном состоянии.

Для предотвращения образования взрывоопасных концентраций продуктов в помещениях и других закрытых местах на нефтегазоперерабатывающих предприятиях осуществляют герметизацию оборудования и всех путей передвижения нефти и газа, устраивают эффективную вентиляцию в помещениях, а также проводят мероприятия по предотвращению появления огня во взрывоопасных местах. В качестве огнегасительных веществ применяют воду в виде струй, пара или в распылённом состоянии, твердые вещества (песок, кошмы), инертные газы (азот, двуокись углерода), галоидопроизводные составы, пены (химическая и воздушно-механическая). Пожар можно ликвидировать механическим воздействием на пламя, изоляцией его от воздуха, охлаждением или удалением горючих веществ из очага горения. Для этой цели используют огнегасительные вещества и противопожарное оборудование: водяные гидранты, шланги, стволы, пеногенераторы, пенокамеры, пенозакидные мачты и др. [49].

7.3 Охрана окружающей среды

Охрана окружающей среды – это комплексная проблема и наиболее активная форма ее решения – это сокращение вредных выбросов промышленных предприятий через полный переход к безотходным или малоотходным технологиям производства [49].

Атмосферный воздух, который окружает человека вне зависимости от места его пребывания, непрерывно подвергается загрязнению. К основным выбросам, загрязняющим атмосферный воздух, относят выбросы от вентиляционных и технологических установок (выбросы УВ).

В производственных помещениях воздух подвержен загрязнению выбросами технологического оборудования. Средства защиты атмосферного воздуха сводят к минимуму присутствие вредных веществ в воздухе среды обитания человека не выше ПДК. В тех случаях, когда реальные выбросы выше уровня ПДК, на производственных площадках создаются и используются аппараты для очистки газов от нежелательных веществ. Среднесуточная ПДК бензина, цеолитов (катализатора) и гексана в воздухе населенных пунктов не превышает 1,5 и 2 мг/м³ соответственно [54].

Что касается сбросов в гидросферу, то для предприятия характерны сбросы воды от санитарно – бытовых и ремонтных работ при проведении гидравлических испытаний аппаратов. Для бензинсодержащих веществ нефтяного происхождения по [66] ПДК не превышает 0,1 мг/м³. Твердые отходы производства образуются в ходе выхода из строя деталей и узлов аппаратов, которые необходимо утилизировать, также отработанный катализатор, не подлежащий регенерации, и катализаторная пыль.

7.4 Защита в чрезвычайных ситуациях

Мероприятия, проводимые во время чрезвычайных ситуаций (аварий, стихийных бедствий, военных конфликтов), представляют собой проведение спасательных работ и неотложных аварийно-восстановительных работ в очаге поражения. Данные мероприятия должны проводиться на основании положения комплекса государственных стандартов по предупреждению и ликвидации чрезвычайной ситуации и определены в [67].

Чрезвычайные ситуации могут сложиться в результате следующих нарушений: прекращение подачи сырья; прекращение подачи электроэнергии; нарушение герметичности соединений трубопроводов, аппаратов или их разрыв; неисправность средств контроля и автоматики.

Спасательные и другие неотложные работы в очагах поражения включают[49]:

- разведку очага поражения, в результате которой получают истинные данные о сложившейся обстановке, определяют объемы работ, уточняют

способы ведения спасательных и аварийных работ, разрабатывают план ликвидации последствий ЧС;

- поиск и освобождение из-под завалов пострадавших; эвакуацию людей из опасных зон и оказание им первой медицинской помощи;
- локализацию и тушение пожара;
- санитарную обработку людей, обеззараживание транспорта, технических систем, зданий, сооружений и промышленных объектов;
- неотложные аварийно-восстановительные работы на промышленных объектах.

Для исключения возможности несчастных случаев должны проводиться обучение и проверка знаний работников по требованиям к безопасности труда в соответствии с [59].

Общее наблюдение за состоянием окружающей среды осуществляют территориальные органы Росгидромета, которые включают инспекции по контролю атмосферы, гидросферы, почвы и за работой газоочистных и пылеулавливающих установок. Правила контроля состояния окружающей среды установлены стандартами системы стандартов «Охрана природы» [68], формулирует правила контроля качества воздуха населенных пунктов.

7.5 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

В соответствии с [69], каждый человек обладает правом на труд в таких условиях, которые отвечают требованиям безопасности и гигиены, и также правом на охрану здоровья. А в соответствии с [50], один из национальных приоритетов в сохранении человеческого капитала в процессе трудовой деятельности – это обеспечение безопасности жизни и здоровья работников. Этот приоритет рассматривается в неразрывной связи с решением задач по улучшению условий и охраны труда, промышленной и экологической безопасности.

По [71] условия труда на рабочем месте оператора на НПЗ относят к вредным условиям труда, подклассу 3.3, т.е. воздействие вредных и опасных

производственных факторов приводят к появлению и развитию профессиональных заболеваний легкой и средней степени тяжести в период трудовой деятельности. После принятия [72], и в последствие с изменением [73], для работников, условия труда которых по результатам социальной оценки отнесены к подклассу 3.3, устанавливают сокращенную продолжительность рабочего времени не более 36 часов в неделю. Также предоставляется ежегодный дополнительный оплачиваемый отпуск, минимальная продолжительность которого устанавливается в размере 7 дней, и минимальный размер повышения оплаты труда в размере 4% от тарифной ставки или оклада.

Для предотвращения возникновения хронических отравлений большое значение имеет правильное питание. Работникам необходимо выделять 0,5 л. молока на один рабочий день[55]. В соответствии с [56] сотрудникам, работающим с нефтепродуктами необходимо выдавать 100 мл защитных средств гидрофильного действия (впитывающие влагу, увлажняющие кожу) в месяц, а также очищающие средства – 300г твердого туалетного мыла или 500 мл жидких моющих средств в месяц.

Заключение

Совершенствование процессов переработки нефтяного сырья связано с развитием химической и нефтехимической промышленности и использованием более эффективных катализаторов. Применение цеолитсодержащих катализаторов (ЦСК) может повысить выход требуемых продуктов и, таким образом, значительно снизить затраты на их производство. Кроме того, цеолиты имеют такие преимущества как высокая термическая стабильность и селективность, по сравнению с ранее используемыми катализаторами на основе оксида алюминия.

В рамках данной работы были экспериментально исследованы превращения углеводородов на цеолитсодержащем катализаторе. Разработана схема превращений и смоделирован реактор «Цеоформинга», а также рассчитаны и спроектированы его конструктивные параметры.

На основании термодинамических закономерностей представилась возможность оценить направление протекания реакций предложенной схемы превращения УВ на ЦСК и сделать вывод о том, что в условиях цеоформинга возможно большое количество реакций, но для получения определенного состава бензина, необходимо подобрать технологические параметры процесса таким образом, чтобы интенсифицировать целевые и подавить побочные реакции.

Также в работе была рассмотрена экономическая эффективность исследования с позиции финансовой и ресурсной эффективности и меры обеспечения безопасности при использовании разработанной модели на производстве.

Список использованной литературы

1. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Кауфман А.А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых. – СПб.: Недра, 2009. – 832 с.
2. Donk S. Adsorption, Diffusion and Reaction Studies of Hydrocarbons on Zeolite Catalysts. Dissertation. – Nederland, Wageningen, 2002. – 160 p.
3. Цеолитсодержащий катализатор, способ его получения и способ переработки прямогонного бензина в высокооктановый компонент бензина с пониженным содержанием бензола: патент Рос. Федерации № 2498853; заявл. 17.07.12; опубл. 20.11.13: [Электронный ресурс]/ freepatent. – Режим доступа: <http://www.freepatent.ru/patents/2498853>.
4. Цеолитный катализатор, способ его приготовления и способ превращения прямогонной бензиновой фракции нефти в высокооктановый компонент бензина: патент Рос. Федерации № 2323778; заявл. 30.11.06; опубл. 10.05.08: [Электронный ресурс]/ freepatent. – Режим доступа: <http://www.freepatent.ru/patents/2323778>.
5. Способ получения высокооктановых бензинов: патент Рос. Федерации № 2284343; заявл. 20.06.05; опубл. 27.09.06: [Электронный ресурс]/ freepatent. – Режим доступа: <http://www.freepatent.ru/patents/2284343>.
6. Способ получения высокооктанового бензина и ароматических углеводородов: патент Рос. Федерации № 2010837; заявл. 15.07.92; опубл. 15.04.94: [Электронный ресурс]/ freepatent. – Режим доступа: <http://www.freepatent.ru/patents/2010837>.
7. Цеолитсодержащий катализатор, способ его получения и способ превращения низкооктановых бензиновых фракций в высокооктановый бензин без и в присутствии водорода: патент Рос. Федерации № 2480282; заявл.

18.03.11; опубл. 27.04.13: [Электронный ресурс]/freepatent. – Режим доступа: <http://www.freepatent.ru/patents/2480282>.

8. Цеолитсодержащий катализатор, способ его получения и способ конверсии прямогонной бензиновой фракции в высокооктановый компонент бензина с низким содержанием бензола: патент Рос. Федерации № 2446882; заявл. 21.10.10; опубл. 10.04.12: [Электронный ресурс]/freepatent. – Режим доступа: <http://www.freepatent.ru/patents/2446882>.

9. Способ получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов: патент Рос. Федерации № 2334781; заявл. 10.04.07; опубл. 27.09.08: [Электронный ресурс]/freepatent. – Режим доступа: <http://www.freepatent.ru/patents/2334781>.

10. Способ получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов: патент Рос. Федерации № 2163624; заявл. 25.11.1998; опубл. 27.02.2001: [Электронный ресурс]/freepatent. – Режим доступа: <http://www.freepatent.ru/patents/2163624>.

11. Способ переработки олефинсодержащего сырья: патент Рос. Федерации № 2191204; заявл. 13.08.2001; опубл. 20.10.2002: [Электронный ресурс]/freepatent. – Режим доступа: <http://www.freepatent.ru/patents/2191204>.

12. Способ переработки углеводородного сырья (варианты) : патент Рос. Федерации № 2304608; заявл. 03.12.2004; опубл. 20.08.2007: [Электронный ресурс]/freepatent. – Режим доступа: <http://www.freepatent.ru/patents/2304608>.

13. ТУ 2177-011-07622236-2008 Цеолитный катализатор КН-30 для использования в процессе «Цеоформинг» разработанном ЗАО СТК «Цеосит».

14. Кубасов А.А. Цеолиты в катализе: сегодня и завтра//Химия. – 2000. – том 6, №6. – С.44 – 51.

15. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. II. Метанол и синтезы на его основе // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 12. С. 65–69.

16. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Производство моторных топлив из прямогонных фракций нефти и газовых конденсатов с применением процесса «Цеоформинг»// Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. - №6. – С.809 – 822.

17. Величкина Л.М. Отечественные технологии безводородной переработки низкооктановых бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах//Химическая технология. – 2008. - №4. – С.158 – 165.

18. Установка каталитического получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов: патент Рос. Федерации № 2098173; заявл. 09.04.96; опубл. 10.12.97: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.freepatent.ru/patents/2098173>.

19. Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. БИМТ, технология получения моторных топлив. [Электронныйресурс]/ freepatent. – Режим доступа: http://catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION_ID=1469.

20. Ерофеева Е.В. Технико – экономическая оценка промышленных цеолитсодержащих катализаторов и процессов конверсии попутных нефтяных газов в ароматические углеводороды// Проблемы геологии и освоения недр. Труды XVI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня основания горно-геологического образования в Сибири. – 2012. – С. 174 –176.

21. Wong K. Benzenealkylation with ethane into ethylbenzene over Pt-containing zeolite bifunctional catalysts. A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy. – University of Bath Department of Chemical Engineering, 2009. – 281p.

22. Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. – Новосибирск: Наука, 1982. –269с.
23. Nayak S. Zeolites for Cleaner Processes: Alkylation of isobutane and n-butene. Dissertation.–Washington university, 2009.–201p.
24. Primo A., Garcia H. Zeolites as catalysts in oil refining// Chem.Soc.Rev. – 2014. - №43.– P. 7548 – 7561.
25. Subiranas A. Combining Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) and Hydrocarbon Reactions in one Reactor. Dissertation. Berkeley, University of California, 2008. – 170 p.
26. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. Перевод с английского кандидат хим. наук В.В. Лунина. – М.: Изд-во«Мир», 1981. – 548с.
27. Botavina M. A., Nekrasov N. V., Kiperman S. L.; The Kinetics of Hydrocarbon Conversion on ZSM – 5 Zeolites. Kinetics and Catalysis. 2000; Vol. 41; 5: p. 679 – 687.
28. Siffert S., Garin F.; 2 – methylpentane catalytic reactions on Pt (3%wt) – HNa β – zeolite. Kinetic studies. J. Chim. Phys. 1998; Vol. 95: p. 536 – 580.
29. Aditya Bhan; Selective Catalytic Synthesis of Branched C4–C7 Hydrocarbons by Low Temperature C1 Homologation Reactions over Medium and Large Pore Acidic Zeolites: A Mechanistic Study PhD.
30. Johannes A Lercher, Kulathuier Seshan. Sorption and activation of hydrocarbons by molecular sieves / Solid catalysts and porous solids. 2005; Vol.2: p. 57 – 62.
31. Xiaobo Zheng; A computational investigation of hydrocarbon cracking: gas phase heterogeneous catalytic reactions on zeolites PhD. 2006; p. 59 – 83 .

32. Konno H., Okamura T., Kawahara T., Nakasaka Y., Tago T., Masuda T., Kinetics of n – Hexane Cracking over ZSM – 5 Zeolites Effect of Crystal Size on Effectiveness Factor and Catalyst Lifetime. Chem. Eng. J. 2012; doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.157>.

33. Rovenskaya S. A., Ostrovskii N. M.; Theoretical Foundations of Chem. Engineering. 2008; Vol. 42: p. 643 – 649 (In Russian).

34. Lalji Dixit, T. S. R. Prasada Rao; J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1999; Vol. 39: p.218 – 223.

35. Baodong Wang. Zeolite deactivation during hydrocarbon reactions: characterization of coke precursors and acidity, product distribution. A Thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy of the University College London. 2007.

36. Буянов, Р. А. Механизм дезактивации гетерогенных катализаторов / Р. А. Буянов // Кинетика и катализ. — 1987. — Т. 28, № 1. — С. 15-20.

37. Буянов, Р. А. Закоксование катализаторов / Р. А. Буянов // Кинетика и катализ. — 1980. — Т. 21, № 1. — С. 237-244.

38. Буянов, Р. А. Закоксовывание катализаторов / Р. А. Буянов. — Новосибирск : Изд-во «Наука», 1983. — 208 с.

39. Шуйкин, Н. И. О влиянии непредельных углеводородов на дегидрирующие свойства платинового катализатора / Н. И Шуйкин, С. С. Новиков, Е. О. Тулупова // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук,. — 1947. — С. 89-45.

40. Стрейтвизер, Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков / Э. Стрейтвизер. — Москва : Мир, 1965. — 345 с.

41. Хигаси, К. Квантовая органическая химия / К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум. — Москва : Мир, 1967. — 379 с.

42. Левинтер, М. Е. Механизм образования кокса при крекинге групповых компонентов нефтяных остатков / М. Е. Левинтер, М. И. Медведева, Г. М. Панченков и др. // Химия и технология топлив и масел. — 1966. — № 9. — С. 31-35.

43. Захаров, В. А. Процессы формирования и состав активных центров катализаторов полимеризации олефинов / В. А. Захаров // Кинетика и катализ. — 1980. — Т. 21, № 4. — С. 892-903.

44. Чесноков, В. В. Исследование закономерностей образования углеродистых отложений на некоторых окисных катализаторах: дисс. канд.н. / В. В. Чесноков. — Новосибирск : Ин-т катализа СО АН СССР, 1982. — 177 с.

45. Baker, R. T. K. Formation of Carbonaceous Deposits from Reaction of Methane over Nickel / R. T. K. Baker, P. S. Harris, I. Henderson, R. V. Thomas // Carbon. — 1975. — Vol. 13, N 1. — P. 17-22.

46. Лашинский А.А., Толчинский А.Р. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры. Справочник. – Л.:Машиностроение, 1970. – 752 с.

47. Гусев В.П., Гусева Ж.А. Процессы и аппараты химической технологии. Проектирование ректификационных колонн. Часть 1. Основы теории расчета и основные конструкции ректификационных колонн. Методические указания к курсовому проектированию. – Томск: Изд. ТПУ, 2004. – 40 с.

48. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М: Наука, 1972. – 720с.

49. В.Б. Коган «Равновесия между жидкостью и паром» справочник М. Наука 1966. 2 т.

50. Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 - 2016 годы.

51. Охрана труда в нефтехимической промышленности: конспект лекций / О. Ю. Воронков, И. В. Ревина. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2009. – 80 с.

52. ГОСТ 12.1.007-76 «ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности». (ред. от 28.03.1990). – Москва: Изд-во стандартов, 1991. – 3 с.

53. Дополнение № 7 к ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

54. ГН 2.1.6.1338-03 "Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест".[Текст]: Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 17.06.2014 г. № N 37 // Российская газета. – 14.07.2014. - № 6427. – Режим доступа: [Консультант плюс];

55. Приказ Министерства здравоохранения и социального развития РФ от 16 февраля 2009 г. N 45н "Об утверждении норм и условий бесплатной выдачи работникам, занятым на работах с вредными условиями труда, молока или других равноценных пищевых продуктов. Порядка осуществления компенсационной выплаты в размере, эквивалентном стоимости молока или других равноценных пищевых продуктов, и перечня вредных производственных факторов, при воздействии которых в профилактических целях рекомендуется употребление молока или других равноценных пищевых продуктов"// Российская газета.- 22.05.2009. - № 92. Режим доступа: [Консультант плюс];

56. Приказ Министерства здравоохранения и социального развития РФ от 17 декабря 2010 г. N 1122н "Об утверждении типовых норм бесплатной выдачи работникам смывающих и (или) обезвреживающих средств и стандарта безопасности труда "Обеспечение работников смывающими и (или) обезвреживающими средствами"// Российская газета. – 20.05.2011. - № 107. Режим доступа: [Консультант плюс];

57. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны [Текст]. - Взамен ГОСТ 12.1.005-76.Введ. с 1989-01-01. – Москва: Изд-во стандартов, 1988. – 14 с.;

58. Строительные нормы и правила: СНиП 23.05.95. Естественное и искусственное освещение [Текст]: нормативно-технический материал. – Москва: [б.и.], 1999 г. – 36 с.;

59. Макаров Г. В., Васин А. Я., Маринина Л. К. и др. Охрана труда в химической промышленности: учебник. - М.: Химия, 1989. - 496 с.
60. ГОСТ 12.1.003-88. Шум. Общие требования безопасности. [Текст]. - Москва: Стандартинформ, 2007 – 12 с.;
61. ГОСТ 12.1.012-90. Вибрационная безопасность. Общие требования. [Текст]. - Москва: Стандартинформ, 2008 – 15 с.;
62. ГОСТ 12.1.029-80. Средства и методы защиты от шума. Классификация. [Текст]. - Москва: Стандартинформ, 1998 – 3 с.;
63. Охрана труда и экологической безопасности в химической промышленности: Учебник для вузов. Изд. 2-е/ Бобков С. А., Блинов А. А., Роздин И. А., Хабарова Е. И.-М.: Химия, 1998.-400 с.
64. Постановление Правительства Российской Федерации от 24 декабря 2009 г. N 1213 “О безопасности средств индивидуальной защиты”.
65. Приказ Минтруда РФ от 24.07.13 № 328н «Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок»//Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти – 03.05.2014. - №5. Режим доступа: [Консультант плюс];
66. СО 153 – 34.21.122 – 2003. Инструкция по устройству молниезащиты зданий, сооружений и промышленных коммуникаций [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.sonel.ru/ru/biblio/standards/so_153-34.21.122-2003/ – свободный. Загл. с экрана.
67. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности [Текст]: Федеральный закон от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ// Собрании законодательства Российской Федерации. - 2008. - №30. - Ст. 3579.;
68. ГН 2.1.5.2280 – 07. Предельно – допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно – питьевого и культурно – бытового водопользования. Дополнение и изменения №1 к ГН 2.1.5.1315 – 03. – Режим доступа: [Консультант плюс].

69. ГОСТ Р 22.0.01-94 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Основные положения [Текст]. - Москва: Стандартинформ, 1994 – 11 с.;

70. Конституция Российской Федерации. [Электронный ресурс]: [(принята всенародным голосованием 12.12.1993) (с учетом поправок, внесенных ФЗ о поправках к Конституции РФ от 30.12.2008 N 6-ФЗ, от 30.12.2008 N 7-ФЗ)]. //Российская газета. - 21.01.2009. - № 7. - Режим доступа: [Консультант плюс].

71. Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. N 426 – ФЗ “О специальной оценке условий труда” Дата публикации: 30.12.2013.

72. Федеральный закон № 421 о внесении изменений в отдельные законодательные акты РФ в связи с принятием Федерального закона "О специальной оценке условий труда" от 28 декабря 2013 г.

73. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2002 №197 – ФЗ [Электронный ресурс] [(принят Государственной Думой 21.12.2001)]. – Режим доступа: [Консультант плюс].

Приложение А

2 Conversion schemes and kinetic parameters of hydrocarbon reactions on zeolite-containing catalysts

2.1 Transformations of hydrocarbons on zeolite catalysts

The mechanism and kinetics of hydrocarbons reactions on zeolite catalysts has been reported in the numerous papers.

Such reactions as alkylation of aromatic compounds with olefins, aromatization of hydrocarbons, catalytic cracking of paraffins, hydrocracking, cyclization and isomerization proceed with zeolite catalysts. Each type of reactions and their mechanism will be examined in detail.

According to [20, 21, 22], alkylation reactions take place on zeolite catalysts. Zeolites in acid form accelerate the reactions of aromatic compounds alkylation with olefins. Zeolites modified with cations of transition metals, for example cobalt or nickel, exhibit a bifunctional effect: along with alkylation reactions, olefin dimerization reactions take place, followed by alkylation of aromatic hydrocarbons with dimers.

The first step is the reaction between benzene and ethylene, to form ethylbenzene (Figure A.1 a), further ethylbenzene can additionally react with ethylene to form diethylbenzene (Figure A.1 b) and triethylbenzene (Figure A.1 c). Later reactions are known as polyalkylation and the products of these reactions of polyethylbenzene. Subsequently, transalkylation of polyethylbenzenes can take place until thermodynamic equilibrium is reached (Fig. A.1 d, d).

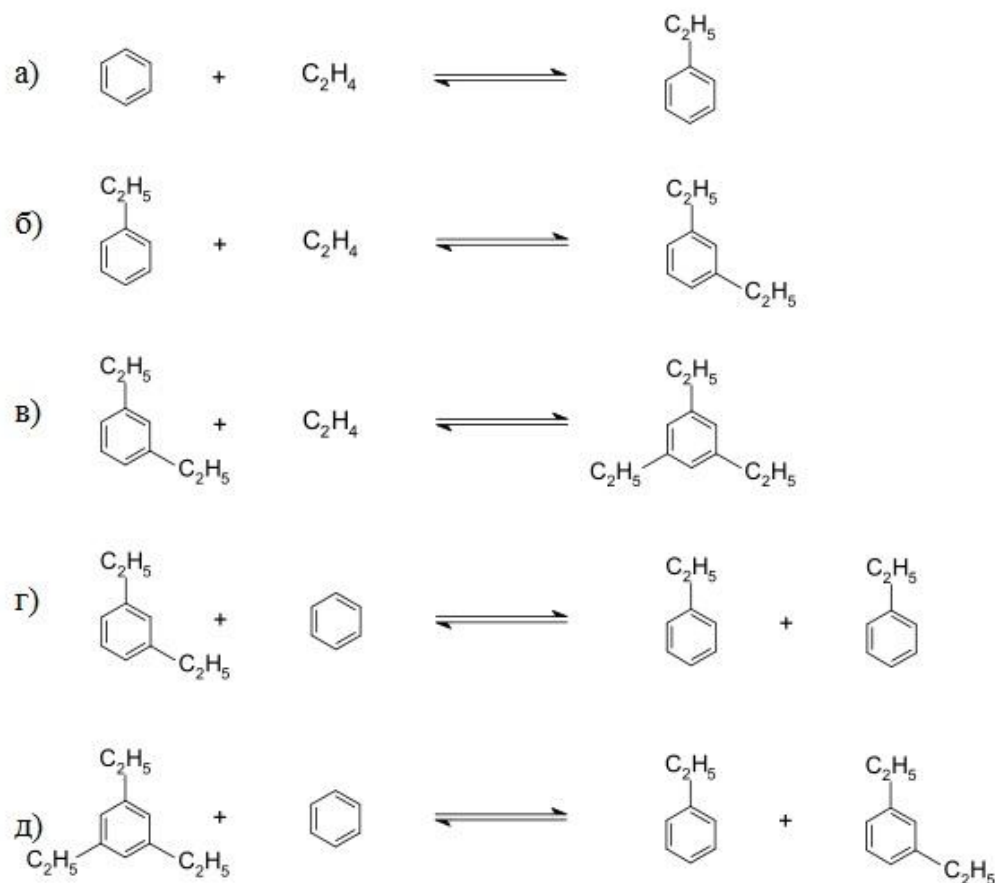


Figure A.1 - Alkylation of benzene with ethylene on zeolite catalysts: a) production of ethylbenzene; B) and c) preparation of di- and polyethylbenzene; D) and e) transalkylation of polyethylbenzenes [20].

In addition, benzene alkylation reactions with ethane are possible with the formation of toluene and methane (Figure 7a), as well as transalkylation of ethylbenzene (Fig. A.2 b).

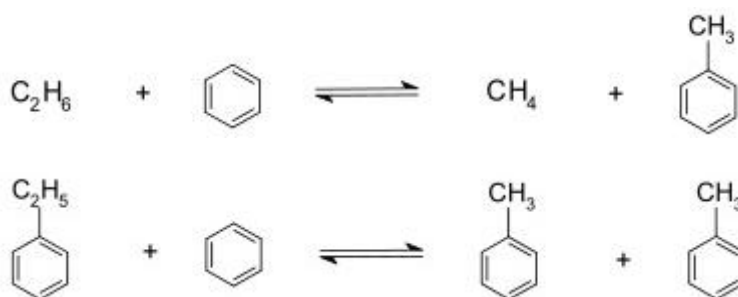


Figure A.2 - Reactions of alkylation: a) preparation of toluene and methane; B) obtaining toluene [20].

The aromatization reactions of hydrocarbons proceed as follows. On zeolites, the probable first stage of transformation is the reaction of wax splitting into unsaturated fragments and subsequent hydrogen redistribution reactions according to the scheme (Fig. A.3) [21].

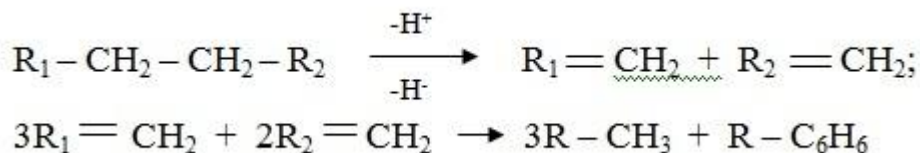


Figure A.3 - Scheme of aromatization of hydrocarbons [21].

As a result of hydrogen transfer reactions, 60% of the products of the primary cracking reaction must pass into saturated paraffins and only about 40% by weight into aromatic compounds.

Cracking of paraffins proceeds with the formation of hydrocarbons of lower molecular weight according to the generalized scheme (Fig. A.4):

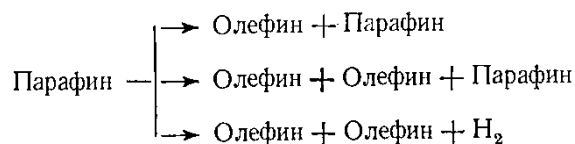


Figure A.4 - Scheme of cracking paraffin [21].

Catalytic cracking is traditionally attributed to the field of monofunctional catalysis. However, the fact that individual cracking stages are carried out at catalytic centers of different nature allows us to consider cracking paraffins as a process that follows the mechanism of polyfunctional catalysis [21, 23].

The transformation of hydrocarbons involves the formation of carbocation as intermediate reaction compounds. According to the classical scheme of reactions on the bifunctional catalyst (Figure A.5), the dehydrogenation of the alkane molecule results in the formation of an alkene. Alkenes are protonated into an alkyl carbenium ion. These cations are subjected to isomerization and separation reactions, then

desorbed from the acid sites in the form of alkenes. Finally, the saturated product is isolated after hydrogenation on a metallic phase. During the hydrocracking reaction, the carbenium ion can be ruptured to produce an alkene and a smaller carbenium ion or isomerization into a more stable ion. The carbenium ion after isomerization can again undergo rupture or desorption as a branched alkene upon reduction by a proton on the catalyst [24].

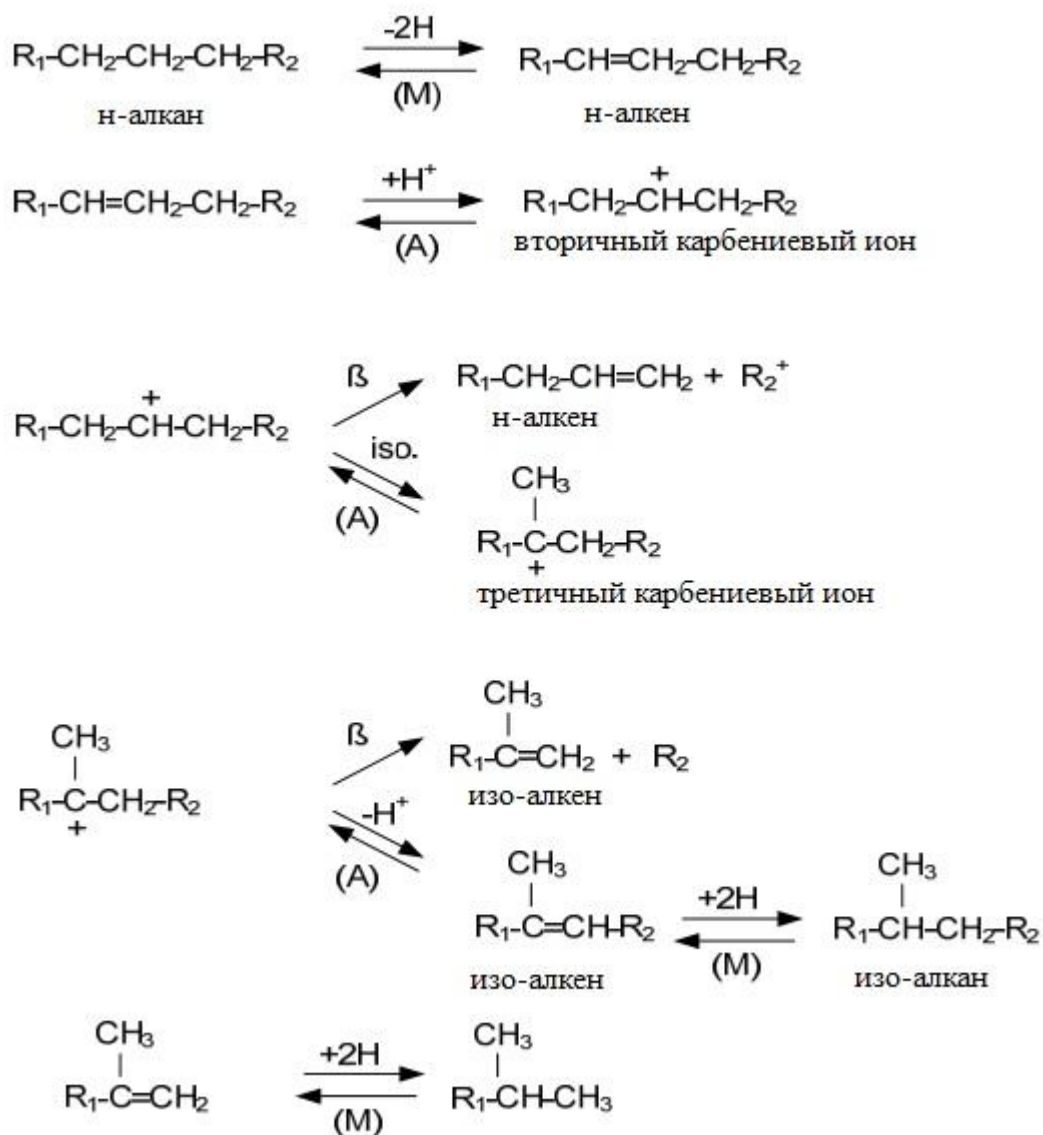


Figure A.5 - Typical reactions of hydrocracking of n-alkanes on zeolite catalysts. A - acid sites, M - metal sections [24]

In the development of cracking reactions of paraffins on acid forms of zeolites, it is possible to distinguish at least 3 stages (Figure A.6):

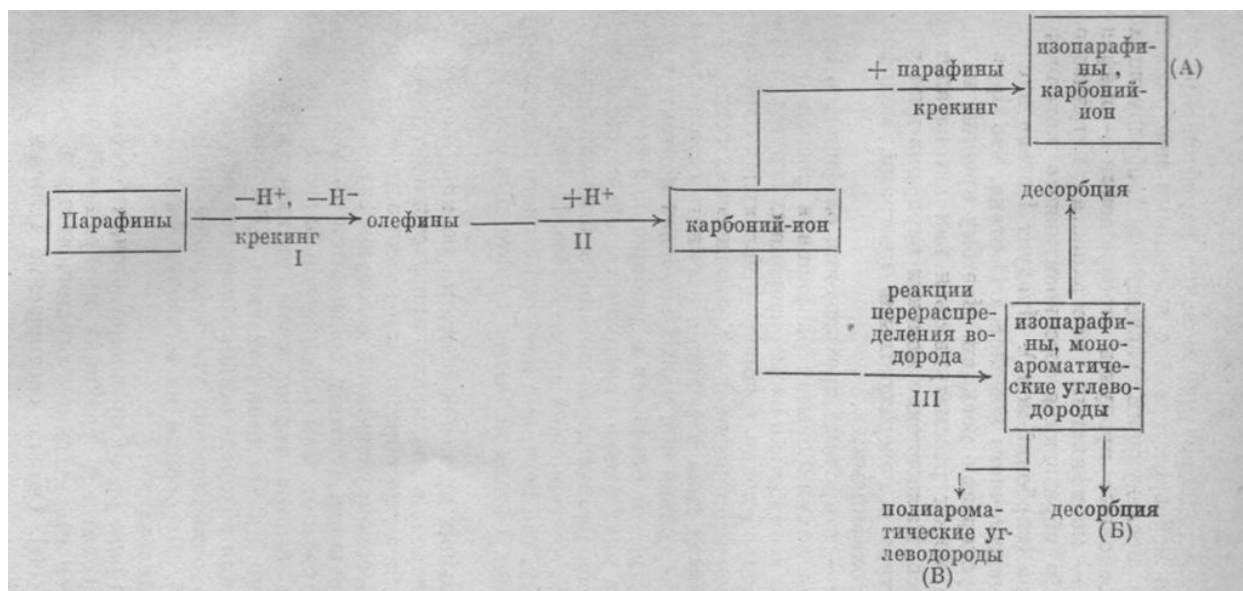


Figure A.6 - Cracking paraffins on zeolites [21]

Stage I - dehydrogenation of paraffin molecules during interaction directly with active centers; the main conversion products are olefins;

Stage II - the modification of the catalyst surface by olefins and the formation of a highly active catalytic center (carbonium ion). The product of stage I is included in the intermediate complex of stage II, which leads to a sharp acceleration of the reaction. The cleavage of paraffin molecules proceeds through interaction with surface centers modified by olefins;

Stage III - secondary transformations of olefins, namely: the reaction of alkylation of olefins and the decomposition of strongly isomerized structures that form in this process; Reactions of redistribution of hydrogen in olefin molecules with the formation of isoparaffins and aromatic compounds.

At long contact times, the hydrogen redistribution reactions in olefins in the presence of zeolites go deep, until the formation of polycyclic compounds that do not desorb to the gas phase. The reaction products of cracking therefore contain only short iso- and n-paraffins. The catalyst itself, due to the accumulation of coke, rapidly loses its activity (route B). Hydrogen redistribution reactions stop at the stage of formation of monocyclic hydrocarbons (route B), their desorption into the gas phase proceeds more rapidly than polycyclization.

According to [21, 25], the general character of the conversion of olefins to acid forms of zeolites is similar to that observed in homogeneous media in the presence of strong acids.

In the region of low temperatures, zeolites are subjected to reactions of displacement of the double bond and skeletal isomerization of olefins. At higher temperatures, oligomerization and polymerization reactions also take place. In the temperature range above 200 ° C, hydrogen redistribution reactions develop with the formation of saturated hydrocarbons and highly-unsaturated products, including aromatic compounds. Finally, cracking reactions of the alkylation and polymerization products proceed at a noticeable rate at 300 ° C and higher. All these reactions can be described by the mechanism of acid-base conversions through the intermediate formation of carbonium ions and proton or hydride transfer.

In general, the conversion of olefins to zeolites can be represented as follows (Figure A.7):

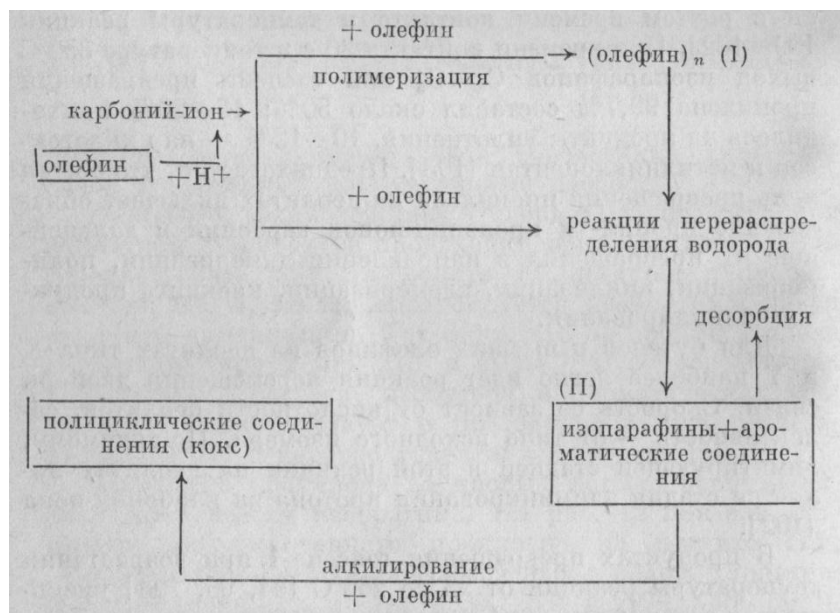


Figure A.7 - Transformation of olefins on zeolite catalysts [21]

The isomers of light paraffins C5-C8 are high-octane components of liquid fuels. On zeolites of type Y and mordenite in acid form without transition metals and heterogeneous catalysts, the isomerization of paraffins is carried out according to the

scheme: cleavage of the hydride ion from the paraffin molecule, isomerization of the formed hydride ion with isolation of iso-paraffin (Figure A.8) [25].

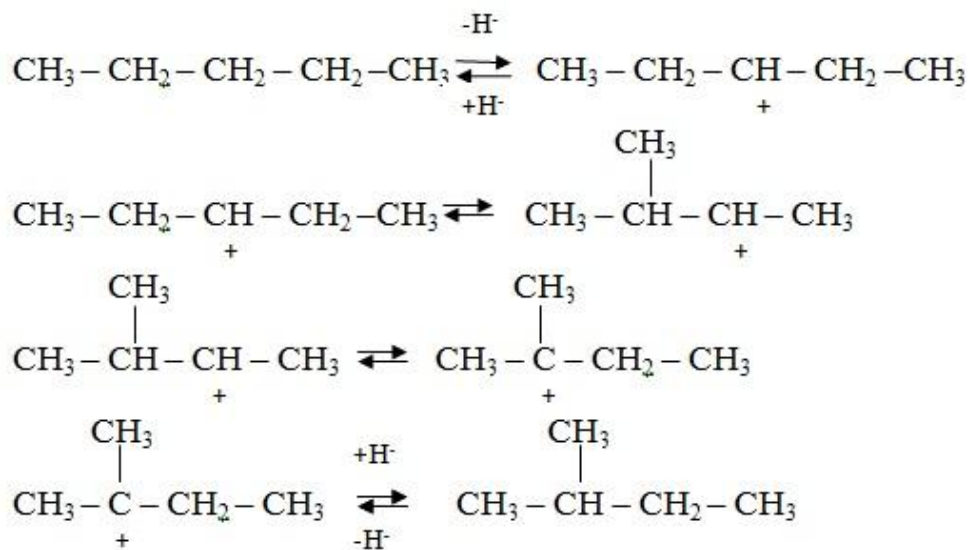


Figure A.8 - Isomerization of paraffinic hydrocarbons [25]

The generalized scheme of hydrocarbon transformations proposed in [17] includes stages of sequential and parallel transformation (Fig. A.9).

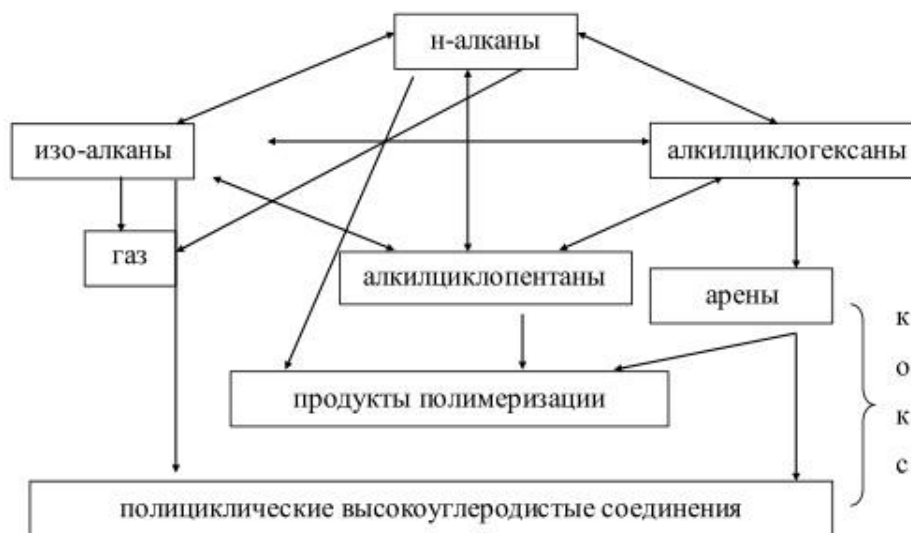


Figure A.9 - General scheme of the transformation of hydrocarbons on zeolite catalysts [17]

Kinetic parameters of the reactions are also dependent on the factors mentioned above. The literature [26] shows the results of theoretical and experimental study of the kinetics of hydrocarbons reactions on different zeolite catalysts. In the work the results of an experimental study of the kinetics of paraffins and naphthenes oxidation on the ZSM – 5 zeolite and propane aromatization on H – ZSM – 5 zeolite have been presented. The authors note that the aromatization proceeds through the intermediate formation of olefin, moreover the propane conversion and the formation of aromatic compounds occurs on various centers of the zeolite surface. The presented rate constants indicate a relatively low speed of dehydrogenation of propane and high speeds of cracking and aromatization.

Reactions of 2 – methylpentane on a bifunctional catalyst (platinum on zeolite) were studied in the paper [27]. The authors noted the high isomerization selectivity and low demethylation, cracking and formation of methylcyclopentane in the temperature range of 160 – 200°C. The observed activation energy for isomerization reactions according to the partial pressures of hydrogen and 2 – methylpentane was in the range of 14 – 25 kcal /mol. Presence of platinum (2.9 wt%) and a high content of hydrogen in the reaction mixture does not allow extrapolation of kinetic parameters on the reaction of hydrocarbon, occurring on a zeolite catalyst.

Kinetic parameters of methylation of ethylene and propylene on the proton form of zeolites are given in [28], in which the author has studied the reactions occurring during the conversion of methanol – to – hydrocarbons (MTH).

The article [29] demonstrates that the rate of cracking of alkanes is primarily governed by adsorption of the alkane. For light n – alkanes showed that the decrease in the apparent activation energy of protolytic cracking with increasing alkane chain length was compensated for by an increase in the heat of adsorption, resulting in a constant true energy of activation, independent of the carbon chain length.

A shortage of the experimental data for hydrocarbons cracking on zeolites, especially for multi – component mixtures, is noted in [30]. The kinetics of the cracking of n – hexane on ZSM – 5 zeolites at atmospheric pressure and in the

temperature range of 823 – 923K is investigated in [31]. The diffusion of the reactants/products in the micropores of the catalyst is a limiting step of the process according to the authors. The activation energies of the cracking reactions are in the range of 123 – 128 kJ/mol, the effective diffusion coefficient of n – hexane is $130 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Kinetic data of other types of hexane reactions on a zeolite catalyst are not shown in the paper. Moreover, the process temperature is significantly higher than the temperature at which the refining of gasoline fractions is carried out. The rate constants and activation energies for certain types of reactions are given in [32]. The obtained values of the kinetic parameters are weakly dependent on the variations of raw material composition within typical industrial conditions. The heat of hydrocarbons adsorption on zeolite catalysts are given in [33].

Quantum – chemical calculations of the activation energy of C – C bond cleavage for the C2 – C4 hydrocarbons on zeolite catalysts and comparison with the experimental data have been presented in [20]. Acceptable accuracy for modeling the kinetics of calculations is shown. However, the growth of the carbon chain of the reacting molecules and the simultaneous occurrence of other types of reactions can significantly complicate the calculations and reduce their accuracy.

In general, there is a lack of experimental and calculated data on the rate constants and activation energies of hydrocarbons reactions on zeolite catalysts. There are practically no data on the thermodynamic characteristics of the calculations and their temperature dependences and also there is no general scheme of gasoline conversion on zeolites, which would allow predicting the composition of the final product conversion and thus the yield and octane number.

2.2 COKING AND DEACTIVATION

During solid catalysed organic reactions, the catalyst always suffers from strong deactivation because of formation and retention of heavy by-products which cause either active sites poisoning and/or pore blockage. The formation of these carbonaceous residues on hydrocarbon processing catalysis is of considerable technological and economic relevance to the oil and petrochemical industry.

These non-desorbed by-products, called coke, consist of a mixture of high molar mass, hydrogen deficient, low volatility components deposited on the solid catalyst. Coke formation depends mainly on the zeolite pore structure and on the reaction temperature both of which determine the nature of the reactions involved and the retention of coke molecules (through condensation or trapping). The formation of coke molecules begins inside the micropores; however the growth of coke molecules trapped in cavities close to the outer surface of the crystallites leads to highly polyaromatic molecules which overflow onto this outer surface.

In recent years researchers classified coke into two kinds: coke precursors and hard coke. Coke precursors are removed from the catalyst sample simply through volatilisation in inert nitrogen, while hard coke remains on the catalyst even at high temperature (873 K) and is removed by burning[34].

2.2.1 Coke Characterisation

One technique for “exact” chemical characterisation of coke was developed by Guisnet and co-workers. With their method, coke is liberated from zeolite by dissolution in hydrofluoric acid solution and extracted by CH_2Cl_2 as soluble and non-soluble components are recovered. The soluble components can be determined using IR, UV-VIS and GC/MS.

With this method coke formation was investigated during n-heptane cracking at 450 °C over a H-MWW zeolite. Coke was found to be constituted of 5 main families[34]:

Family A – mainly naphthalenes

Family B – mainly phenanthrenes

Family C – pyrene, benzophenanthrene, cyclopentapyrene and dibenzophenanthrene derivatives

Family D – indenopyrene, benzoperylene, dibenzochrysene and coronene derivatives

Family E – highly polyaromatic compounds

Coke has been classified into coke precursors and hard coke during catalytic cracking of n-hexane and 1-hexene over ultrastable Y zeolite. Coke precursors are removed from the catalyst sample simply through volatilisation in inert nitrogen, while hard coke remains on the catalyst even at high temperature (873 K) and is removed by burning.

From the above, it is obvious that in order to optimize catalyst regeneration, information regarding coke characterisation should be obtained because the location and the structure of coke greatly influence catalytic cracking. Coke deposition on zeolites is a complex process that involves several different routes with different intermediates and several different mechanisms. Despite intensive efforts made by catalyst scientists to study catalyst deactivation, our understanding of the nature of coke and its effect on different functions of the catalyst is still not complete (Liu et al., 1997; Guisnet and Magnoux, 1997b; Besset E. et al., 1999).

A number of studies on hydrocarbon deposits have been carried out by IR spectroscopy. Whatever the catalyst used or the nature of the coking agent, the overall results obtained show the regular presence of aromatic C – H bonds, of methylene group and of aromatic rings in all instances. Extraction of coke with various organic solvents, after dissolving the inorganic matrix of the zeolite, permits its chemical analysis via GC-MS, which confirms its polyaromatic nature[34].

2.2.2 Effects on Coking

2.2.2.1 Pore Structure Effect

Coke formation is a shape selective reaction. The coking tendency is an intrinsic property of the zeolite pore structure. Since most of the reactions by zeolites are occurring inside the cages (cavities) and in the channel intersections (apertures)

where the acid sites are placed, coke is mainly formed inside the pores. Since the size of the intermediates and transition states involved in the formation of coke molecules is close to the size of the space available near the acid sites (cavities, channel intersections) steric constraints will necessarily limit the formation of these intermediates. The significance of these constraints depends not only on the relative size of the intermediates and cavities but also on their shape. The great coke resistance of ZSM-5 was attributed to its pore structure only, which does not allow the formation of large coke molecules. However, the low density of their acid sites contributes to the low coking rate found with these zeolites.

However, the effect of the zeolite pore structure is not limited to steric constraints on the formation of coke precursors. Indeed the contact time of the organic molecule with the active sites depends on the rate of diffusion of these molecules, and hence, on the characteristics of the diffusion path inside the zeolite crystallites; the length related to the crystallite size, the size of the pore apertures, the size of the channel intersections and the acid site density [34].

The pore structure of the zeolite must therefore be chosen so that firstly, the space inside the vicinity of the acid sites is large enough to allow the formation of the intermediates of the desired reaction and small enough to limit by steric constraints the formation of coking intermediates. Secondly, the diffusion of the desirable molecules must be rapid enough for the reactant transformation to be limited to the formation of the desired product.

2.2.2.2 Active Sites Effect

The acidity plays a significant role in coke formation. The stronger the active sites the faster the reactions and the slower the diffusion of basic intermediates hence the faster the coke formation. The density of the active sites has also a positive effect on coke formation, which can be related to the intervention of many bimolecular reactions. The rate of reactions occurring through heterogeneous acid catalysis is obviously determined by the characteristics of the acid sites, i.e. their number,

strength and density. Coke is formed preferentially on the strongest acid sites and causes their deactivation. Since these sites are the most active, the initial deactivating effect of coke will be more pronounced than if all the active sites were of the same strength. The deactivation effect of coke will decrease when the coke content decreases, i.e. coke deactivates the coking reactions too. This means that the strongest acid sites will be deactivated first and at a very high rate. In fact, the initial rate of deactivation in a typical cracking process is so rapid that the catalyst is decayed by 99 % within a minute, and this is attributed to the first carbenium ion attached to the pristine acid sites. This adsorbed carbenium ion has a lower activity, i.e. lower strength, than the pristine acid sites, and for that reason the coke forms further.

The formation of high molecular coke takes several reaction steps, so the more times the reactant encounters an active site when diffusing through the zeolite, the higher the risk for converting into coke. Similarly the higher the number of active sites the higher the amount of coke formed will be. Also, some bimolecular reactions require more than one acid site (e.g. hydrogen transfer), which is part of the coke formation. Therefore, a higher density of acid sites will lead to higher coke content[34].

2.2.2.3 Operating Condition Effect

1) Temperature

It is widely accepted that the higher the temperature, the higher the formation of carbonaceous compounds [34]. As the Arrhenius equation describes, raising the temperature increases the rate of reaction. Some reactions are more sensitive to changes in temperature than others, and those are the ones with the highest activation energy. Generally, coke formed at higher temperature has a lower carbon to hydrogen (C/H) ratio. This is because of a higher aromatic content, which at the end leads to graphite or a graphite like structure, formed through alkylation, cyclisation and dehydrogenation. These reactions are favoured at higher temperatures. The physical effect of low temperature is higher adsorption. At high temperatures, the

retention of coke is mainly due to trapping in the blocked pores, while at low temperatures it causes a stronger adsorption that lowers the volatility of the formed molecules.

However, [34] the influence of coke formed during m-xylene transformation over USHY zeolite at 520 K and 720 K is investigated. They found that for a short time-on-stream (5 min) the amount of coke was greater at 520 K than at 720 K. the explanation given was that of an easier retention, at lower temperatures, of coke precursors in the zeolite micropores. All the coke components were located inside the pores. Coke formed at 520 K was mainly constituted by methyl substituted polyaromatic compounds, with three aromatic rings. Coke formed at 720 K was more polyaromatic, with methyl pyrenic compounds being the main coke components.

Temperature has a crucial influence on the chemical nature of the coke produced. Some authors have distinguished the formation of coke between “low-temperature coke” and “high-temperature coke”. The former is formed at temperature of 300 – 500 K, and consists mainly of branched saturated hydrocarbons with a similar H/C elemental ratio to the reactants, while the later is formed at temperatures above 550 K, and consists of aromatic and polyaromatic species with a lower H/C ratio than the reactants. A simple scheme for the formation of high-temperature coke involves cracking to olefins, followed by oligomerisation, cyclisation and hydrogen transfer reactions, thus [34]:



As a result of these reactions, it is sometimes difficult to compare formation results from different laboratories when different temperatures are used, even when the so-called high-temperature coke is the only product.

2) Time-On-Stream (TOS) and Residence Time

P. D. Hopkins studied the coke deactivation rate during hexane cracking on HUSY zeolite. Experimentally, the initial coke deactivation of H-USY is rapid and

then decreases more slowly with increasing time-on-stream. Similar results were achieved in the previous work done by S. Chen and A. Brillis. The amount of both coke precursors and hard coke increases with time-on-stream. Especially at the first 5 min, coke increases fast, from 0.4 % at 1 min to 3.4 % (12.5 kPa, hexane) and from 1.6 % to 6.2 % (22.5 kPa, hexane) at 5 min. From A. Brillis results, it is fairly obvious that coke formation is an extremely rapid process at the beginning of the catalyst exposure to the reaction mixture. More than two-thirds of the coke formed during the first 20 min was actually produced in the first minute of TOS. After 1 min, the coke content shows a linear dependence on TOS. The highest coke amount was observed in the experiment with the highest residence time [34].

The composition of coke depends very much on the amount of retained on the catalyst. The higher this amount, hence the longer the time-on-stream in flow reactors or the residence time in batch reactors, the greater the complexity and the polyaromaticity of the coke.

2.2.2.4 Nature of the Feed Effect

It is generally believed [34] that it is the olefins formed from the initial cracking step which are most responsible for coke formation within zeolite catalysts, and so workers have also investigated coke formed from the reaction of olefins within zeolites, rather than the cracking reaction directly.

On acid catalysts coking occurs rapidly from alkenes and from polyaromatics. In the case of alkenes it is due to their rapid transformation through bimolecular reactions (oligomerization, alkylation, hydrogen transfer) while for polyaromatics it is due to their slow diffusion in the pores owing to the strong adsorption of these basic molecules on the acid sites. Coke formation occurs slowly from the monoaromatics, the alkanes and the naphthenes whose transformation into alkenes and into polyaromatics is slow. The formation of these coke maker molecules is then the limiting step of coking.

2.2.3 Modes of Deactivation

There are two broad categories of catalyst deactivation in acidic zeolites: active site poisoning and pore blockage. The first, site poisoning, is due to irreversible adsorption of poison on the active sites. Because the zeolite pores are only slightly larger than the reactant molecules, only a few atoms of carbon may be required to effectively block pores. For zeolites, site poisoning and pore blockage are the most commonly observed coke deactivation mechanisms.

2.2.3.1 Active Sites Poisoning

For active site poisoning, there are three limiting models, uniform site poisoning, selective site poisoning and pore mouth poisoning.

In the uniform site poisoning model, deactivation is assumed to occur uniformly throughout the catalyst particle and the poison deactivates all sites identically. Uniform poisoning is likely to occur if the diffusion rate of the poison in the zeolite is large compared to the rate constant of the poisoning reaction, so that the poison molecule can penetrate deep into the crystal before it deactivates a site. For cracking in acidic zeolites, the poison is coke which forms at a site through a series of cracking, polymerization and other hydrocarbon transformation reactions. Thus, uniform poisoning would apply if the cracking reaction itself is not diffusion controlled, i.e., if the Thiele modulus is much smaller than unity. In this case, the uniform poisoning model predicts that the activity would decrease linearly with loss in the number of acid sites.

Selective site poisoning applies if the active sites are inhomogeneous, i.e., some sites are more active than others and the poison deactivates different sites differently. Super acidic sites, for example, have been proposed in zeolites with non-framework Al. Alternatively, the acid strength is thought to be determined by the Si/Al ratio where the acid strength of isolated acid sites, i.e., those with no second nearest neighbor Al, have higher acid strengths and catalytic activities. If these more active sites are selectively poisoned, then rapid deactivation occurs after only a small

fraction of the total active sites is poisoned. Alternatively, selective coking might occur preferentially at one type of acid sites, e.g., Bronsted or Lewis. In the selective poisoning model, the catalytic activity decreases more rapidly than the total number of active sites resulting in a change in the acid strength or acid type distribution upon deactivation [34].

In pore mouth poisoning, all acid sites are assumed to be uniformly distributed but the rate of reaction is much more rapid than the rate of diffusion. Because of the high rate of reaction, the active sites nearest the external surface of the crystal account for most of the observed activity, while sites at the catalyst interior contribute little. In this model, deactivation begins in a thin shell at the surface of the catalyst particle, where the pore mouths are located. As the outermost sites become poisoned, deactivated zone becomes larger. As this occurs, the reactant molecules must diffuse over a longer distance before they encounter an active site, resulting in a lower apparent activity of the catalyst. In the ideal limit of this model, the poison has no effect on the diffusion of molecules. The pore mouth poisoning model predicts that the activity will decrease more rapidly than loss in the number of active sites.

2.2.3.2 Pore Blockage

One type of pore blockage is pore mouth plugging. In this model, essentially all coke is deposited near the pore mouths and very few of the active sites are covered by coke. The activity declines more rapidly than the number of deactivated sites and the diffusion rate decreases as the pores become increasingly blocked. This model does not assume or require direct poisoning of acid sites. The relationship between cracking activity and measured acidity depends on whether access of the acidity probe molecule is also restricted.

In addition to pore mouth plugging, pore blockage could also occur further inside the crystal, or the coke could block channels or intersections deeper inside the crystal. For a zeolite with a three dimensional channel network, like H-USY, the effect of a blocked pore would be to poison only those sites within the immediate

supercage. As a result, the activity would be proportional to the number of remaining and accessible active sites.

2.2.4 Mechanisms of coke formation on catalysts

The formation of coke from hydrocarbons is predetermined by the thermodynamic assumptions and kinetic characteristics of the process. The thermodynamic characteristics of the process indicate its possibility, and in this case - the general tendency, the direction towards the formation of individual compaction products up to graphite-like structures. Kinetic characteristics determine not only the speed of the process, but also its features, the accumulation of certain intermediate products, a complex of reactions, the totality of which describes the process as a whole. In turn, the kinetic features of the process of sequential condensation of hydrocarbons and the formation of coke depend on the structural and energy characteristics of the catalyst.

We can talk about two mechanisms of coke formation on catalysts: the consecutive and carbide cycles[35, 36]. The formation of coke takes place through a complex set of successive reactions of irregular condensation and polymerization, leading to a gradual condensation and depletion of hydrocarbon feedstocks with hydrogen, down to the solid, strongly carbon-enriched substance of the pseudo graphite structure.

Knowledge of the elementary acts of formation of coke and intermediate compounds of reactions opens the possibility in principle to consciously influence the composition of the catalyst, the regime parameters, the technological design and composition of raw materials in such a way as to change the rate of coke formation and the properties of the deposited coke in the desired direction.

2.2.4.1 Consecutive scheme of coke formation

In accordance with the consecutive scheme of reaction, the formation of seal products can be divided into two groups. The first group includes reactions of

polymerization and condensation, that is, the actual densification reactions leading to the formation of high-molecular weight products-coke. The second group includes secondary reactions that accompany polymerization and condensation: dehydrogenation, isomerization, alkylation and dealkylation, rearrangement, destruction, dehydrocyclization, etc. Monomers of compaction determine the nature, structural and other features of compaction, on which the structural characteristics and properties of coke depend[37].

The reactions leading to the formation of condensation products on the catalyst by the cascade scheme proceed according to the following mechanisms: carbonium ion, radical chain, coordination-anion, and polycondensation[35,37]. The formation of coke within the framework of the consecutive scheme, according to the carbon-ion mechanism, proceeds, mainly, through the formation of aromatic hydrocarbons[38, 39, 40].

The formation of compaction and coke products within the framework of a cascade scheme proceeds through a series of stages of the sequential addition of olefins to an alkyl radical with cyclization in combination with redistribution of hydrogen. The catalyst can participate in the chain process in two ways: as an initiator of free radicals and as one of the participants in the elementary stages of development of the chain on the surface [41]. The formation of active growth centers in the polymer chain and chain growth reactions restrictions in accordance with the anionic-coordination mechanism is considered in operation [42]. The formation of active centers increase in the deposition of coke on the catalyst in analogy with the conditions of surface polymerization occurs through the interaction of the active components of the catalyst with a hydrocarbon medium. In this reaction (activation) collection surface complexes of different composition, called initiating centers occur. In the subsequent interaction of a part of such initiation centers with monomers of olefin type, surface coordination-unsaturated metal alkyl compounds containing σ -bond of C-M and acting as growth centers are formed.

In accordance with the polycondensation mechanism, the formation of coke in the general case consists of reversible equilibrium polycondensation reactions of monomers[35]. However, when coke is formed on catalysts in hydrocarbon processing, special interest is the polycondensation of hydrocarbons, in which the role of functional groups is played by hydrogen atoms. In most industrial processes, coking of catalysts, if it proceeds as polycondensation, is practically irreversible. Such polycondensation requires the disruption of two C-H bonds with the simultaneous formation of new C-C and H-H bonds. Therefore, the process begins to appear, at elevated temperatures. Consequently, with an increase in the process temperature to 400-450 ° C, the coordination-anion mechanism of coke formation, and then the mechanism involving carbonium ions, give way to radical-chain and polycondensation mechanisms.

The coke produced by this mechanism is a complex mixture of seal products with a wide range of molecular weights. Polycondensation of hydrocarbons, in which hydrogen acts as functional groups, should be accelerated by the action of catalysts that promote the cleavage of C-H and C-C bonds.

Polycyclic aromatic hydrocarbons can be formed due to the binding of rings through one or two carbon atoms. In the first case articulated hydrocarbons arise, for example, diphenyl, in the second - condensed hydrocarbons, for example, naphthalene.

2.2.4.2 The formation of carbon on carbide cycle scheme

The formation of coke according to the carbide cycle scheme is realized by direct decomposition of hydrocarbons into carbon and hydrogen or into carbon and lighter hydrocarbons; this pathway can also be realized through the intermediate interaction of hydrocarbons with catalysts. This coke has a structure close to graphite and it would be more correct to call it carbonaceous sediments [37].

The formation of coke according to this scheme is characteristic for catalysts containing metals that are capable of forming unstable carbides - nickel, iron, cobalt, chromium [43].

In the general case, the formation of graphite-like structures proceeds through several stages, namely: catalytic decomposition of hydrocarbons adsorbed on the catalyst with the appearance of carbon atoms; due to the diffusion and transfer of carbon atoms into the volume of the metal to form a solid solution - carbide-like metal compounds; The disintegration of surface intermediate carbide-like compounds on the metal surface with the appearance of a system with a huge supersaturation of the metal by the liberated carbon, which is close in composition to the carbide of the corresponding metal. At the last stage, the metastable carbide decomposes to form a graphite-like carbon. The formation and existence of carbides in the metastable state in a hydrocarbon medium is possible only under the condition that the rate of formation is greater than the rate of decay to a stable phase-the phase of the metal [37]. The kinetic features of the formation of intermediate carbides of Fe, Co, Ni, Cr metals are different and for each of them there a temperature range exists in which carbides can exist. Thus, the limiting stages of the formation of carbon deposits on Fe, Co, Ni, Cr are different. Thus, at temperatures below 350 ° C, the formation of nickel carbide Ni_3C occurs much faster than its decay. Therefore, carbon formation in this temperature zone proceeds on nickel carbide [44]. This is evidenced by its thermodynamic instability. According to this mechanism, the processes of coking occur most intensively on metals capable of forming unstable carbides. The nature of the depleted coke is determined by the mechanism of its formation. Understanding the mechanisms of these two processes with their mutual relations and mutual influences makes it possible to explain many features of the process of coking of catalysts and to approach the problem of controlling the coking of catalysts more closely [37].

Приложение Б

Расчет смеси продуктов эксперимента с помощью смесителя в программе HYSYS.

Таблица Б. 1 – Состав продуктов эксперимента при 375°C и первом часе работы катализатора, в мольных %

Группа	Парафины	Изопарафины	Ароматика	Нафтены	Олефины	Итого
1	3,690					3,690
2						0,000
3	0,170					0,170
4	2,410	0,900			0,020	3,330
5	2,610	3,940		0,16	0,210	6,920
6	13,480	28,230	2,052	4,070	0,150	47,982
7	0,870	20,070	7,868	0,680	0,110	29,598
8	0,140	0,390	9,063	0,370	0,050	10,013
9	0,120	0,280		0,050	0,030	0,480
10	0,670	0,000	0,260	0,01	0,000	0,940
11	0,120	0,070	0,070			0,260
12	0,190	0,000	0,080			0,270
13	0,020	0,000				0,020
14	0,020					0,020
15	0,130					0,130
Итого	23,817	53,180	18,693	5,040	0,570	100,000

Таблица Б. 2 – Состав продуктов эксперимента при 375°C и втором часе работы катализатора, в мольных %

Группа	Парафины	Изопарафины	Ароматика	Нафтены	Олефины	Итого
1	3,790					3,790
2						0,000
3	0,830					0,830
4	6,670	2,670			0,030	9,370
5	4,000	6,460		0,18	0,240	10,880
6	6,470	27,620	1,450	0,130	0,180	35,850
7	0,200	18,060	6,780	0,560	0,120	25,720
8	0,000	0,220	8,310	0,200	0,030	8,760
9	1,750	0,160	0,000	0,030	0,060	2,000
10	0,970	0,020	0,080			1,070
11	0,170	0,420	0,120			0,710
12	0,360	0,000	0,240			0,600
13	0,040	0,010				0,050
14	0,060					0,060
15	0,320					0,320
Итого	25,630	55,640	16,980	1,100	0,660	100,000

Таблица Б. 3 – Состав продуктов эксперимента при 400°С и первом часе работы катализатора, в мольных %

Группа	Парафины	Изопарафины	Ароматика	Нафтены	Олефины	Итого
1	3,870					3,870
2	0,000					0,000
3	2,300				0,000	2,300
4	7,340	3,810			0,200	11,350
5	3,350	5,650		0,17	0,330	9,500
6	8,510	24,700	1,940	0,140	0,240	35,530
7	0,110	16,060	7,440	0,430	0,060	24,100
8	0,000	0,150	8,570	0,160	0,060	8,940
9	1,600	0,140		0,020	0,080	1,840
10	0,940	0,010	0,090			1,040
11	0,140	0,170	0,320			0,630
12	0,330	0,000	0,220			0,550
13	0,020	0,020				0,040
14	0,060					0,060
15	0,300					0,300
Итого	28,870	50,710	18,580	0,920	0,970	100,000

Таблица Б. 4 – Состав продуктов эксперимента при 400°С и втором часе работы катализатора, в мольных %

Группа	Парафины	Изопарафины	Ароматика	Нафтены	Олефины	Итого
1	4,010					4,010
2	0,010					0,010
3	0,600					0,600
4	2,920	1,110			0,050	4,080
5	3,080	4,440		0,17	0,320	8,010
6	7,000	25,490	2,300	0,120	0,220	35,130
7	0,140	17,620	10,220	0,530	0,070	28,580
8	0,000	0,180	12,600	0,210	0,030	13,020
9	2,290	0,170		0,020	0,080	2,560
10	1,430	0,010	0,150			1,590
11	0,190	0,180	0,460			0,830
12	0,490	0,000	0,330			0,820
13	0,020	0,030				0,050
14	0,110					0,110
15	0,560					0,560
Итого	22,850	49,230	26,060	1,050	0,770	100,000

Таблица Б. 5 – Состав продуктов эксперимента при 400°С и третьем часе работы катализатора, в мольных %

Группа	Парафины	Изопарафины	Ароматика	Нафтены	Олефины	Итого
1	5,220					5,220
2	0,050					0,050
3	1,690					1,690
4	4,180	1,550			0,140	5,870
5	2,970	4,110		0,16	0,270	7,510
6	7,420	25,020	2,100	7,410	0,130	42,080
7	0,130	9,250	9,180	2,270	0,130	20,960
8	0,000	0,160	11,600	0,170	0,010	11,940
9	2,140	0,180		0,020	0,070	2,410
10	1,410	0,010	0,140			1,560
11	0,180	0,180	0,490			0,850
12	0,480	0,000	0,290			0,770
13	0,020	0,000				0,020
14	0,013					0,013
15	0,630					0,630
Итого	26,533	40,460	23,800	10,030	0,750	100,000

Приложение В

Расчет термодинамических параметров реакций

Таблица В.1 – Расчет параметров для реакции гексан → 2-метилпентан

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
гексан → 2-метилпентан	593	-6,39	-6,45	-2,67	1,72	0,54
	603	-6,34	-6,41	-2,61	1,68	0,52
	613	-6,30	-6,39	-2,55	1,65	0,50
	623	-6,26	-6,36	-2,49	1,62	0,48
	633	-6,21	-6,32	-2,43	1,59	0,46
	643	-6,17	-6,31	-2,36	1,55	0,44
	653	-6,12	-6,28	-2,30	1,53	0,42
	663	-6,07	-6,25	-2,24	1,50	0,41
	673	-6,02	-6,22	-2,18	1,48	0,39
	683	-5,98	-6,19	-2,12	1,45	0,37
	693	-5,93	-6,18	-2,05	1,43	0,36
	703	-5,89	-6,15	-2,00	1,41	0,34
	713	-5,86	-6,12	-1,93	1,38	0,33
	723	-5,83	-6,11	-1,87	1,37	0,31

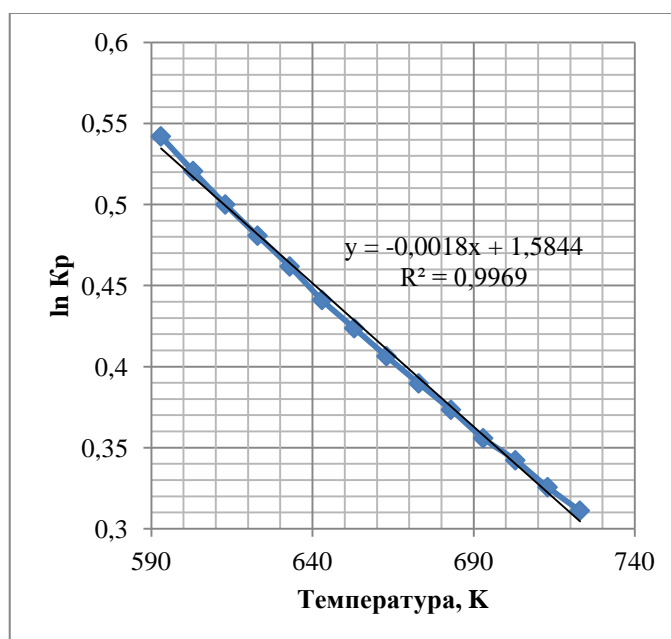


Рисунок В.1 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции гексан → 2-метилпентан

Таблица В.2 – Расчет параметров для реакции гексан → 3-метилпентан

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
гексан → 3-метилпентан	593	-8,62	-4,44	0,66	0,87	-0,14
	603	-8,62	-4,44	0,74	0,86	-0,15
	613	-8,62	-4,44	0,83	0,85	-0,16
	623	-8,62	-4,44	0,92	0,84	-0,18
	633	-8,62	-4,44	1	0,83	-0,19
	643	-8,62	-4,44	1,09	0,815	-0,20
	653	-8,62	-4,44	1,18	0,80	-0,22
	663	-8,62	-4,44	1,27	0,79	-0,23
	673	-8,62	-4,44	1,35	0,78	-0,24
	683	-8,62	-4,44	1,44	0,776	-0,25
	693	-8,62	-4,44	1,53	0,77	-0,26
	703	-8,62	-4,44	1,61	0,76	-0,27
	713	-8,62	-4,44	1,71	0,75	-0,29
	723	-8,62	-4,44	1,79	0,74	-0,30

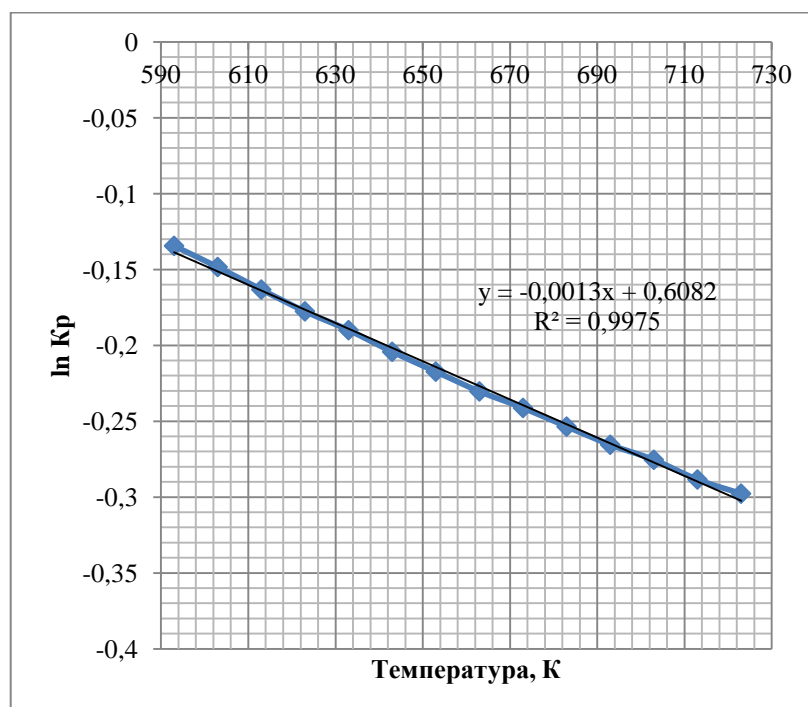


Рисунок В.2 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции гексан → 3-метилпентан

Таблица В.3 – Расчет параметров для реакции 2 – метилпентан ↔ 3 – метилпентан

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
2 – метилпентан ↔ 3 – метилпентан	593	-2,23	2	3,33	0,508	-0,676
	603	-2,27	1,97	3,35	0,512	-0,669
	613	-2,32	1,95	3,38	0,515	-0,663
	623	-2,36	1,92	3,41	0,518	-0,658
	633	-2,41	1,89	3,43	0,521	-0,652
	643	-2,45	1,87	3,45	0,525	-0,645
	653	-2,50	1,84	3,48	0,527	-0,641
	663	-2,54	1,81	3,51	0,529	-0,637
	673	-2,59	1,78	3,53	0,532	-0,631
	683	-2,63	1,75	3,56	0,534	-0,627
	693	-2,68	1,73	3,58	0,537	-0,621
	703	-2,71	1,71	3,61	0,539	-0,618
	713	-2,75	1,68	3,64	0,541	-0,614
	723	-2,77	1,67	3,66	0,544	-0,609

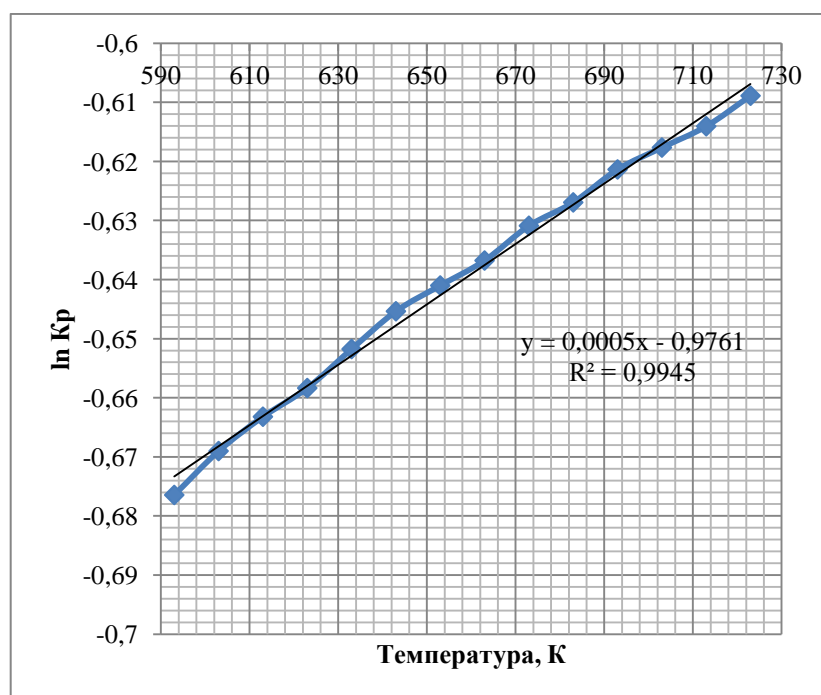


Рисунок В.3 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции 2 – метилпентан ↔ 3 – метилпентан

Таблица В.4 – Расчет параметров для реакции Гексан → Циклогексан + Н₂

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
Гексан → Циклогексан + Н ₂	593	39,61	44,02	20,76	0,015	-4,211
	603	39,77	44,09	20,09	0,018	-4,007
	613	39,88	44,18	19,68	0,021	-3,862
	623	40,03	44,28	19,27	0,024	-3,720
	633	40,19	44,38	18,87	0,028	-3,586
	643	40,33	44,47	18,46	0,032	-3,454
	653	40,48	44,57	18,06	0,036	-3,327
	663	40,64	44,66	17,65	0,041	-3,202
	673	40,78	44,76	17,24	0,046	-3,081
	683	40,95	44,86	16,84	0,051	-2,966
	693	41,10	44,95	16,43	0,058	-2,852
	703	41,39	45,05	16,02	0,064	-2,741
	713	41,96	45,19	15,61	0,072	-2,633
	723	42,54	45,31	15,19	0,079	-2,527

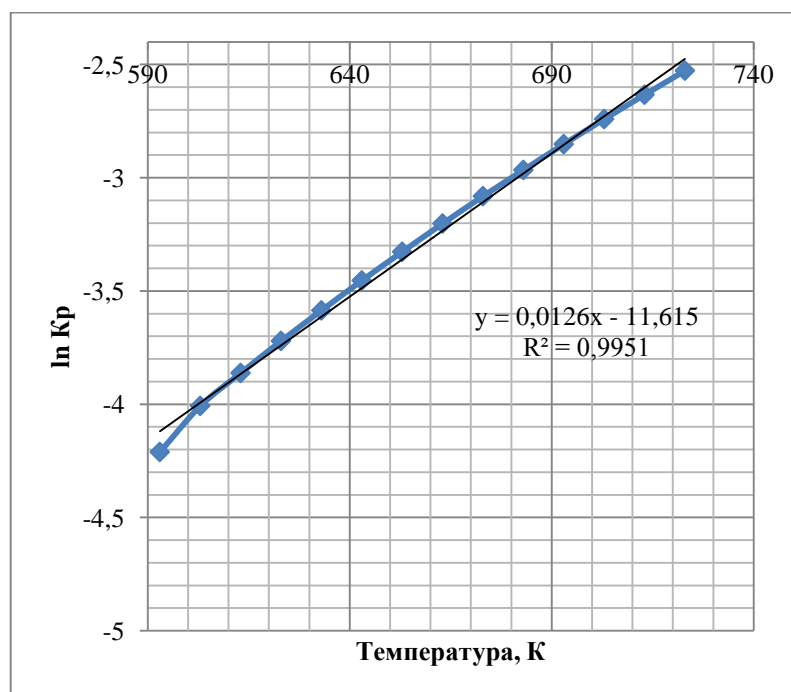


Рисунок В.4 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции Гексан → Циклогексан + Н₂

Таблица В.5 – Расчет параметров для реакции 2 – метилпентан ↔ Метилциклопентан+ Н₂

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
2–метилпентан↔Метилциклопентан+Н ₂	593	87,68	66,73	14,69	0,051	-2,980
	603	86,67	66,71	13,83	0,063	-2,759
	613	87,66	66,70	12,96	0,079	-2,543
	623	87,65	66,69	12,09	0,097	-2,334
	633	87,64	66,69	11,22	0,119	-2,132
	643	87,63	66,69	10,34	0,144	-1,934
	653	87,62	66,68	9,46	0,175	-1,742
	663	87,61	66,67	8,59	0,211	-1,558
	673	87,59	66,67	7,72	0,252	-1,379
	683	87,59	66,66	6,85	0,299	-1,206
	693	87,58	66,66	5,97	0,355	-1,036
	703	87,58	66,66	5,1	0,418	-0,873
	713	87,58	66,66	4,22	0,491	-0,712
	723	87,58	66,67	3,33	0,575	-0,554

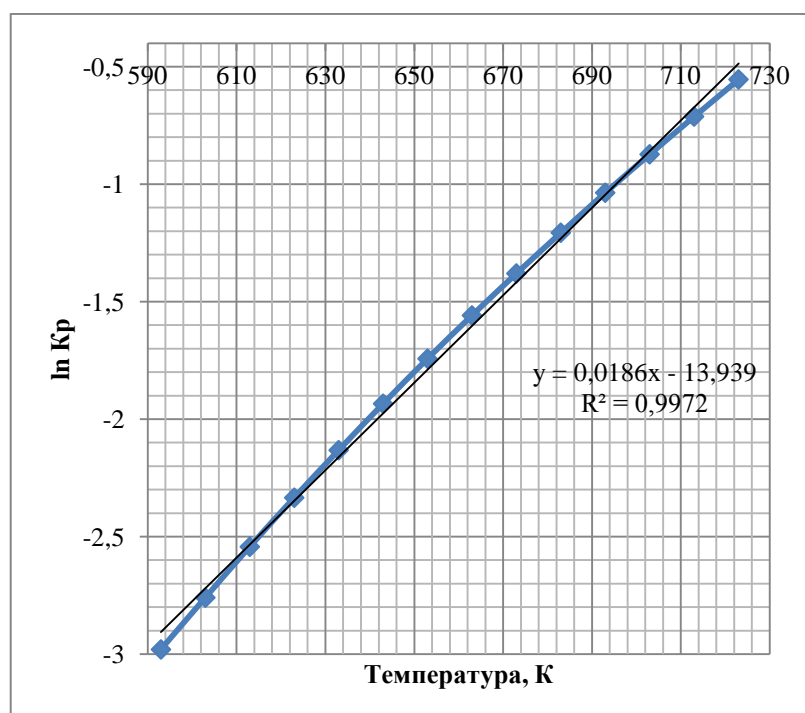


Рисунок В.5 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции 2 – метилпентан ↔ Метилциклопентан+ Н₂

Таблица В.6 – Расчет параметров для реакции 3 – метилпентан ↔ Метилциклопентан+ Н₂

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
3–метилпентан↔Метилциклопентан+Н ₂	593	89,91	64,73	11,36	0,099	-2,304
	603	89,95	64,74	10,48	0,124	-2,091
	613	89,98	64,75	9,58	0,153	-1,879
	623	90,01	64,77	8,68	0,187	-1,676
	633	90,05	64,80	7,79	0,228	-1,480
	643	90,08	64,82	6,89	0,276	-1,289
	653	90,12	64,84	5,98	0,332	-1,101
	663	90,15	64,86	5,08	0,398	-0,922
	673	90,17	64,89	4,19	0,473	-0,749
	683	90,22	64,91	3,29	0,560	-0,579
	693	90,25	64,93	2,39	0,660	-0,415
	703	90,29	64,94	1,49	0,775	-0,255
	713	90,32	64,98	0,58	0,907	-0,098
	723	90,35	65,00	-0,33	1,056	0,055

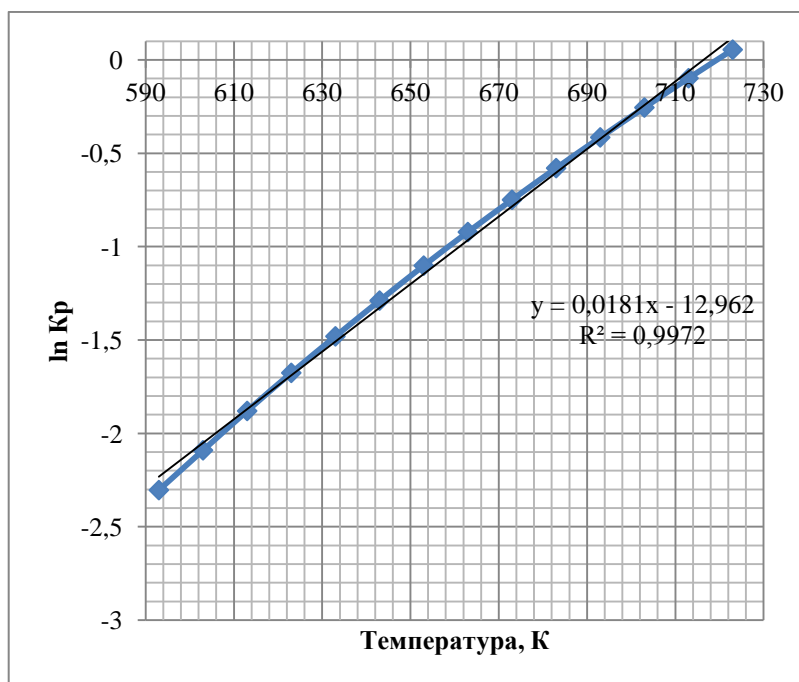


Рисунок В.6 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции 3 – метилпентан ↔ Метилциклопентан+ Н₂

Таблица В.7 – Расчет параметров для реакции Циклогексан \leftrightarrow Бензол + H_2

Химическая реакция	T, K	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
Циклогексан \leftrightarrow Бензол + H_2	593	242,81	218,54	-15,04	21,128	3,051
	603	242,62	218,78	-18,72	41,848	3,734
	613	242,50	218,92	-22,66	85,386	4,447
	623	242,27	219,06	-16,94	26,325	5,137
	633	242,05	219,21	-30,57	333,198	5,809
	643	241,96	219,35	-34,51	636,136	6,455
	653	241,59	219,49	-38,47	1195,08	7,086
	663	241,36	219,64	-42,42	2198,83	7,696
	673	241,10	219,78	-46,36	3965,92	8,286
	683	240,91	219,92	-50,32	7055,44	8,862
	693	240,68	220,06	-54,26	12302,0	9,418
	703	240,30	220,17	-58,22	21185,9	9,961
	713	239,53	220,20	-62,18	35933,0	10,489
	723	238,77	220,24	-66,15	60111,3	11,004

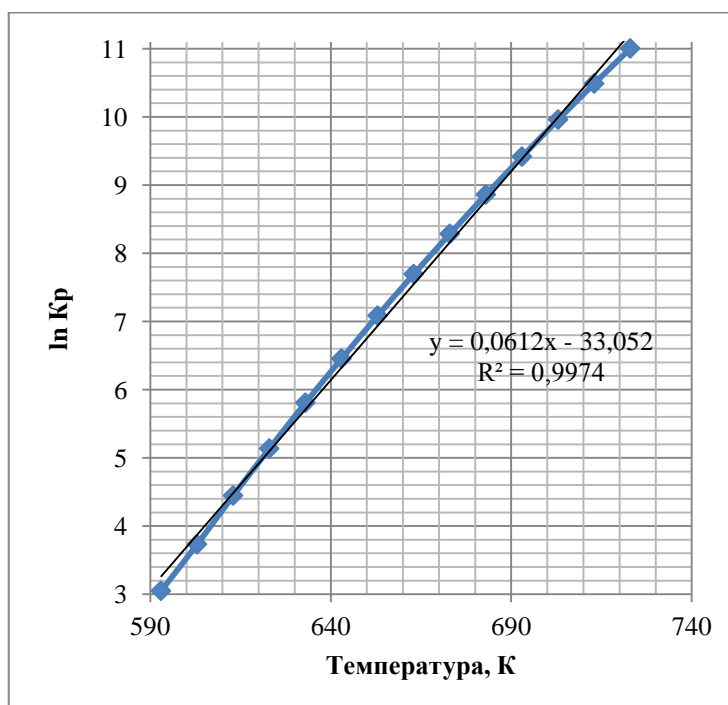


Рисунок В.7 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции Циклогексан \leftrightarrow Бензол + H_2

Таблица В.8 – Расчет параметров для реакции Метилциклопентан ↔ Бензол + Н₂

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
Метилциклопентан ↔ Бензол + Н ₂	593	201,13	202,27	-6,30	3,589	1,278
	603	201,07	202,57	-9,85	7,139	1,965
	613	201,02	202,77	-13,39	13,850	2,628
	623	200,91	203,00	-16,94	26,325	3,271
	633	200,81	203,22	-20,49	49,077	3,893
	643	200,70	203,44	-24,03	89,571	4,495
	653	200,57	203,66	-27,57	160,49	5,078
	663	200,46	203,88	-31,12	283,06	5,646
	673	200,32	204,09	-34,66	490,03	6,194
	683	200,25	204,31	-38,21	836,26	6,729
	693	200,14	204,53	-41,75	1402,83	7,246
	703	200,00	204,72	-45,30	2322,86	7,751
	713	199,78	204,85	-48,86	3798,66	8,242
	723	199,56	204,99	-52,42	6123,05	8,720

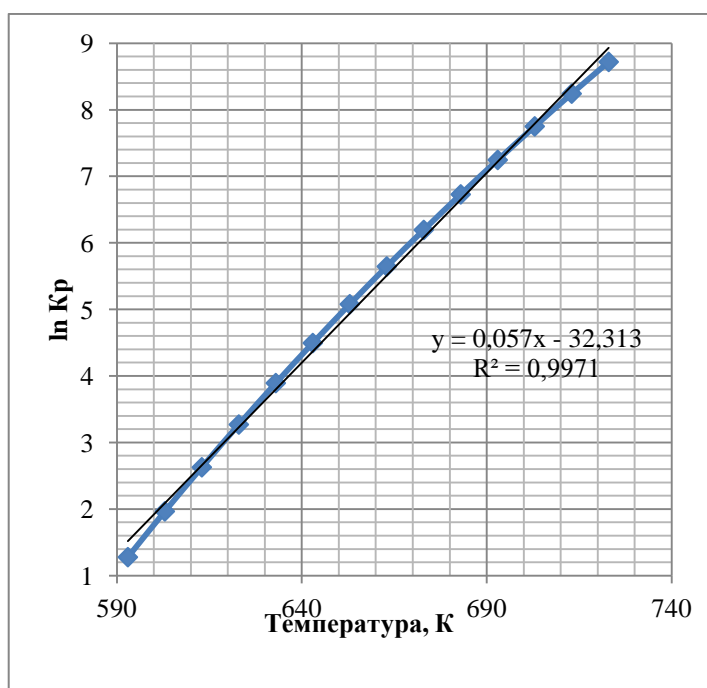


Рисунок В.8 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции Метилциклопентан ↔ Бензол + Н₂

Таблица В.9 – Расчет параметров для реакции 2 – метилпентан → 2,3–диметилбутан

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
2–метилпентан → 2,3–диметилбутан	593	-16,68	-4,27	5,65	0,318	-1,146
	603	-17,99	-4,29	5,82	0,313	-1,160
	613	-16,74	-4,31	5,99	0,309	-1,175
	623	-16,76	-4,33	6,16	0,304	-1,189
	633	-16,79	-4,34	6,33	0,300	-1,203
	643	-16,82	-4,35	6,49	0,297	-1,214
	653	-16,85	-4,37	6,66	0,293	-1,227
	663	-16,87	-4,38	6,83	0,289	-1,238
	673	-16,91	-4,40	6,99	0,286	-1,250
	683	-16,93	-4,41	7,16	0,283	-1,261
	693	-16,96	-4,42	7,33	0,280	-1,272
	703	-16,98	-4,44	7,50	0,277	-1,283
	713	-17,00	-4,45	7,67	0,274	-1,294
	723	-17,02	-4,46	7,83	0,271	-1,303

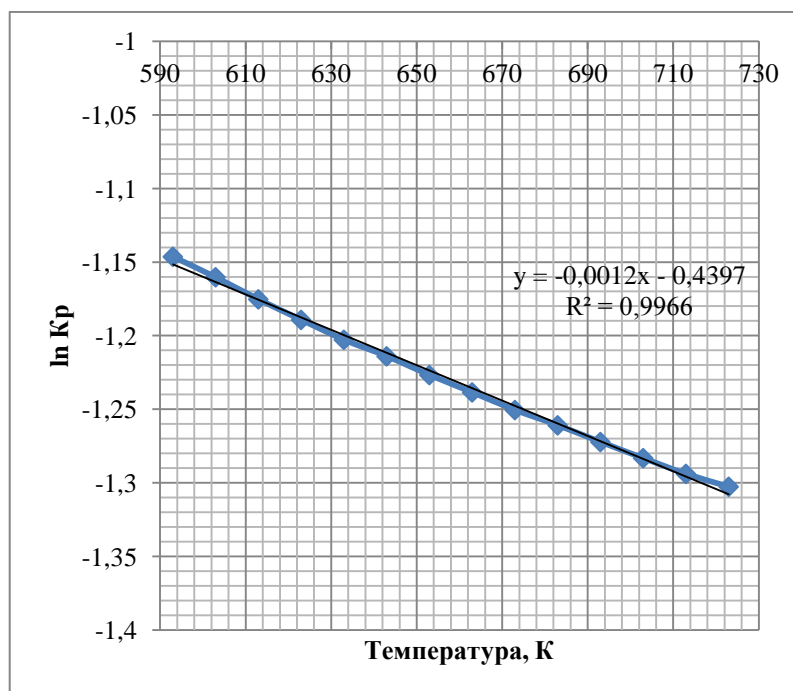


Рисунок В.9 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции 2 – метилпентан → 2,3–диметилбутан

Таблица В.10 – Расчет параметров для реакции 3 – метилпентан → 2,2–диметилбутан

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
3–метилпентан → 2,2–диметилбутан	593	-20,59	-13,42	-1,19	1,275	0,243
	603	-20,53	-13,37	-0,99	1,218	0,198
	613	-20,46	-13,34	-0,79	1,168	0,155
	623	-20,40	-13,30	-0,61	1,125	0,118
	633	-20,33	-13,25	-0,38	1,075	0,072
	643	-20,26	-13,21	-0,18	1,034	0,034
	653	-20,19	-13,17	0,01	0,998	-0,002
	663	-20,13	-13,13	0,2	0,964	-0,036
	673	-20,06	-13,08	0,42	0,928	-0,075
	683	-19,99	-13,04	0,62	0,897	-0,109
	693	-19,93	-13,00	0,82	0,867	-0,142
	703	-19,87	-12,96	1,02	0,839	-0,175
	713	-19,80	-12,92	1,21	0,815	-0,204
	723	-19,75	-12,88	1,4	0,792	-0,233

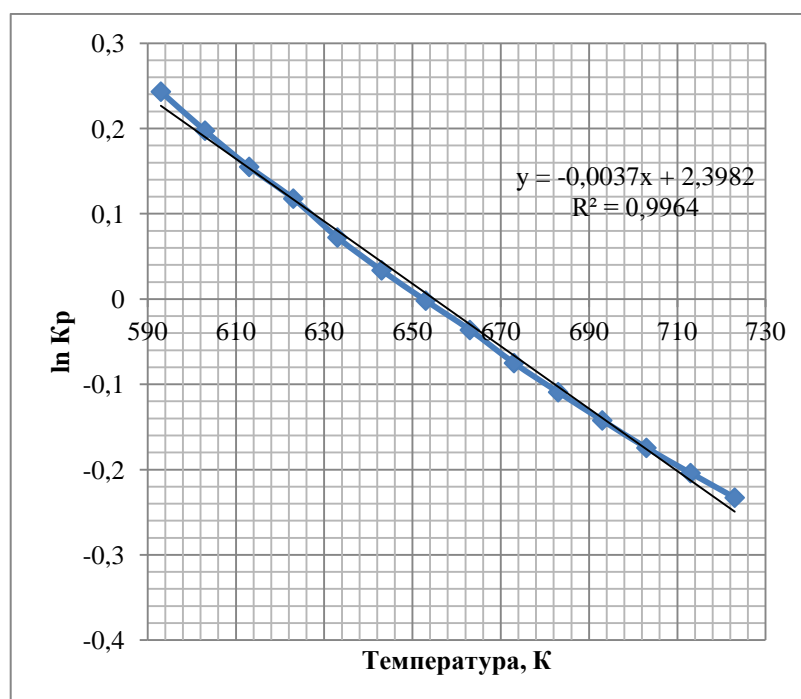


Рисунок В.10 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции 3 – метилпентан → 2,2–диметилбутан

Таблица В.11 – Расчет параметров для реакции 2,2–диметилбутан↔2,3–диметилбутан

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
2,2–диметилбутан↔2,3–диметилбутан	593	6,14	7,14	3,52	0,490	-0,713
	603	6,09	7,11	3,45	0,502	-0,689
	613	6,04	7,08	3,40	0,513	-0,667
	623	6,00	7,05	3,36	0,523	-0,649
	633	5,95	7,02	3,28	0,536	-0,623
	643	5,89	6,99	3,22	0,548	-0,602
	653	5,85	6,96	3,17	0,558	-0,584
	663	5,80	6,94	3,12	0,568	-0,566
	673	5,74	6,90	3,05	0,580	-0,545
	683	5,69	6,87	2,98	0,592	-0,525
	693	5,65	6,85	2,93	0,601	-0,508
	703	5,60	6,81	2,87	0,612	-0,491
	713	5,55	6,79	2,82	0,621	-0,476
	723	5,52	6,75	2,77	0,631	-0,461

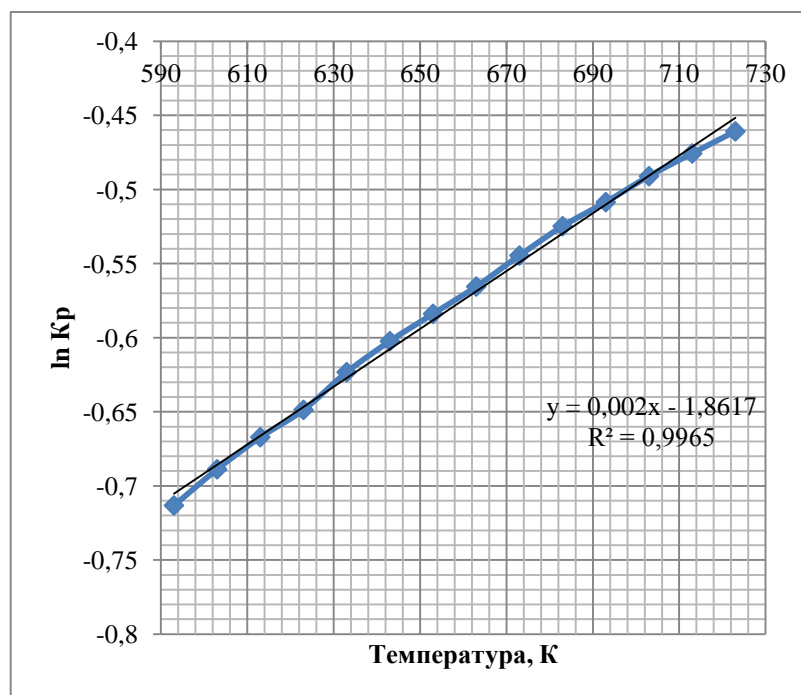


Рисунок В.11 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции 2,2–диметилбутан↔2,3–диметилбутан

Таблица В.12 – Расчет параметров для реакции Гексан→ Бутан + Этилен

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
Гексан→ Бутан + Этилен	593	138,15	92,95	10,06	0,129	-2,041
	603	138,04	91,91	8,68	0,177	-1,731
	613	137,93	91,83	7,30	0,239	-1,433
	623	137,93	91,77	5,93	0,318	-1,144
	633	137,72	91,71	4,55	0,421	-0,865
	643	137,62	91,63	3,18	0,551	-0,595
	653	137,51	91,56	1,81	0,717	-0,333
	663	137,42	91,49	0,43	0,925	-0,078
	673	137,31	91,43	-0,94	1,183	0,168
	683	137,21	91,37	-2,32	1,504	0,408
	693	137,10	91,29	-3,69	1,897	0,641
	703	137,03	91,22	-5,06	2,379	0,867
	713	136,89	91,14	-6,42	2,956	1,084
	723	136,79	91,06	-7,79	3,657	1,297

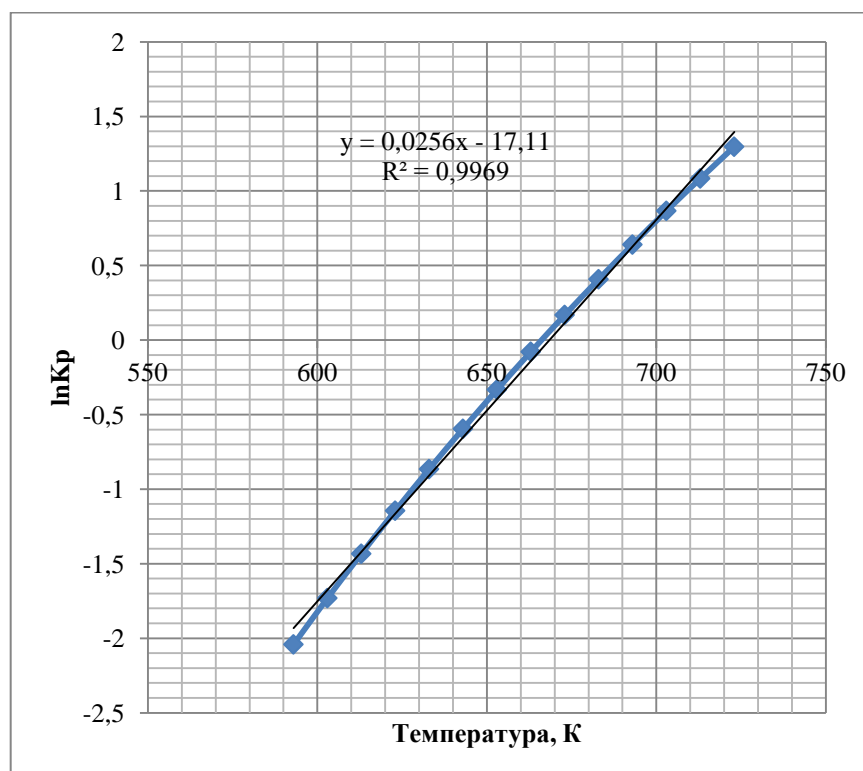


Рисунок В.12 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции Гексан→ Бутан + Этилен

Таблица В.13 – Расчет параметров для реакции Гексан→ Этан + Бутен

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
Гексан→ Этан + Бутен	593	141,38	80,98	-3,81	2,164	0,772
	603	141,20	79,88	-5,22	2,834	1,042
	613	141,03	79,76	-6,62	3,668	1,299
	623	140,87	79,66	-8,03	4,712	1,550
	633	140,69	79,56	-9,43	6,004	1,792
	643	140,53	79,44	-10,83	7,587	2,026
	653	140,37	79,34	-12,24	9,527	2,254
	663	140,21	79,23	-13,64	11,882	2,475
	673	140,04	79,12	-15,04	14,712	2,689
	683	139,87	79,02	-16,45	18,108	2,896
	693	139,70	78,89	-17,85	22,156	3,098
	703	139,55	78,79	-19,25	26,950	3,294
	713	139,39	78,69	-20,64	32,505	3,481
	723	139,25	78,57	-22,03	39,067	3,665

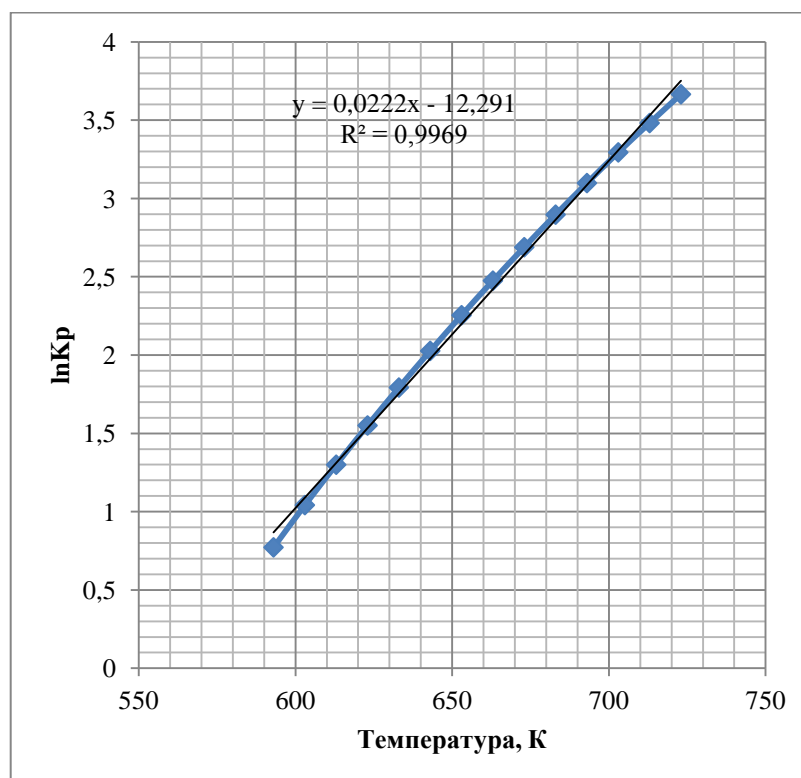


Рисунок В.13 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции Гексан→ Этан + Бутен

Таблица В.14 – Расчет параметров для реакции Гексан→ Метан + Пентен

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
Гексан→ Метан + Пентен	593	141,38	71,26	-13,59	15,735	2,756
	603	141,25	70,19	-15,01	19,967	2,994
	613	141,12	70,09	-16,41	25,039	3,220
	623	140,99	70,02	-17,82	31,193	3,440
	633	140,59	69,94	-19,22	38,565	3,652
	643	140,73	69,85	-20,62	47,353	3,858
	653	140,60	69,76	-22,03	57,815	4,057
	663	140,48	69,68	-23,43	70,153	4,251
	673	140,35	69,59	-24,83	84,634	4,438
	683	140,22	69,52	-26,23	101,49	4,619
	693	140,09	69,42	-27,64	121,19	4,797
	703	139,97	69,34	-29,04	143,87	4,969
	713	139,84	69,25	-30,43	169,50	5,133
	723	139,72	69,15	-31,82	199,13	5,294

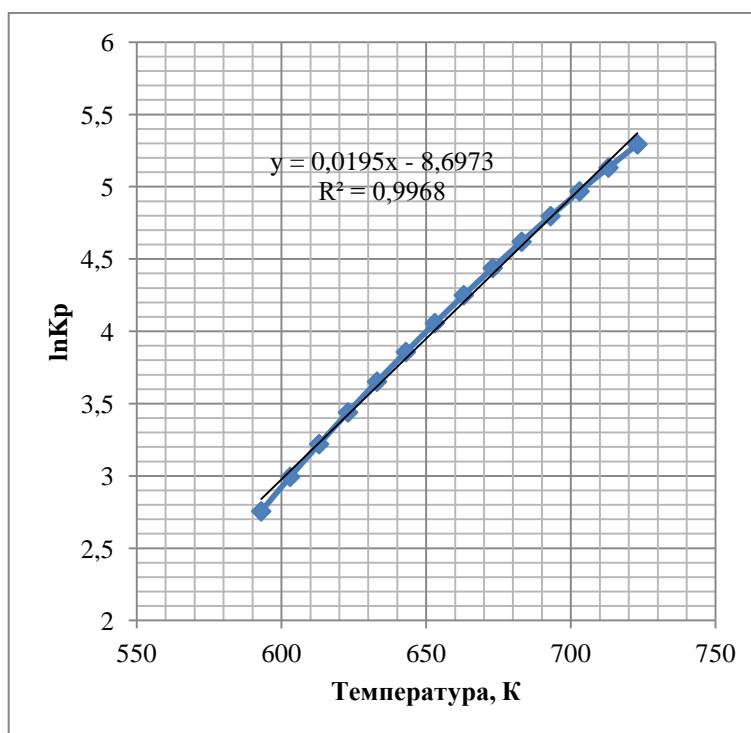


Рисунок В.14 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции Гексан→ Метан + Пентен

Таблица В.15 – Расчет параметров для реакции Гексан→ Пропан + Пропен

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
Гексан→ Пропан + Пропен	593	142,96	81,32	-3,43	2,003	0,695
	603	142,79	81,22	-4,86	2,635	0,969
	613	142,64	81,11	-6,27	3,425	1,231
	623	142,48	81,01	-7,69	4,418	1,486
	633	142,33	80,91	-9,11	5,651	1,732
	643	142,17	80,80	-10,53	7,170	1,969
	653	142,02	80,69	-11,95	9,039	2,202
	663	141,87	80,59	-13,37	11,310	2,426
	673	141,72	80,49	-14,79	14,059	2,643
	683	141,56	80,39	-16,21	17,366	2,854
	693	141,41	80,28	-17,63	21,318	3,059
	703	141,26	80,17	-19,05	26,014	3,259
	713	141,10	80,08	-20,44	31,162	3,449
	723	140,96	79,96	-21,85	37,914	3,635

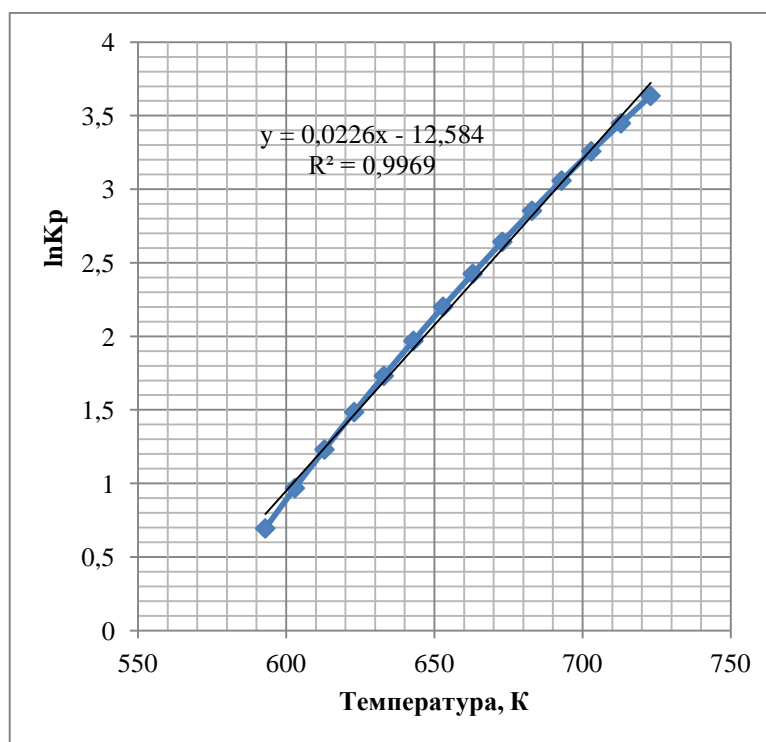


Рисунок В.15 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции Гексан→ Пропан + Пропен

Таблица В.16 – Расчет параметров для реакции Гексан+ Н₂→ Пропан + Пропан

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
Гексан+ Н ₂ → Пропан + Пропан	593	5,92	-45,81	-50,24	26635	10,190
	603	6,11	-46,98	-50,31	22791	10,034
	613	6,31	-47,16	-50,35	19502	9,878
	623	6,51	-47,32	-50,39	16784	9,728
	633	6,71	-47,48	-50,43	14509	9,582
	643	6,91	-47,66	-50,47	12594	9,441
	653	7,11	-47,83	-50,52	10987	9,304
	663	7,32	-47,99	-50,56	9621	9,172
	673	7,52	-48,16	-50,59	8459	9,043
	683	7,72	-48,32	-50,64	7465	8,918
	693	7,92	-48,49	-50,68	6611	8,797
	703	8,12	-48,66	-51,30	6489	8,778
	713	8,31	-48,79	-51,26	5696	8,648
	723	8,50	-48,94	-51,23	5027	8,523

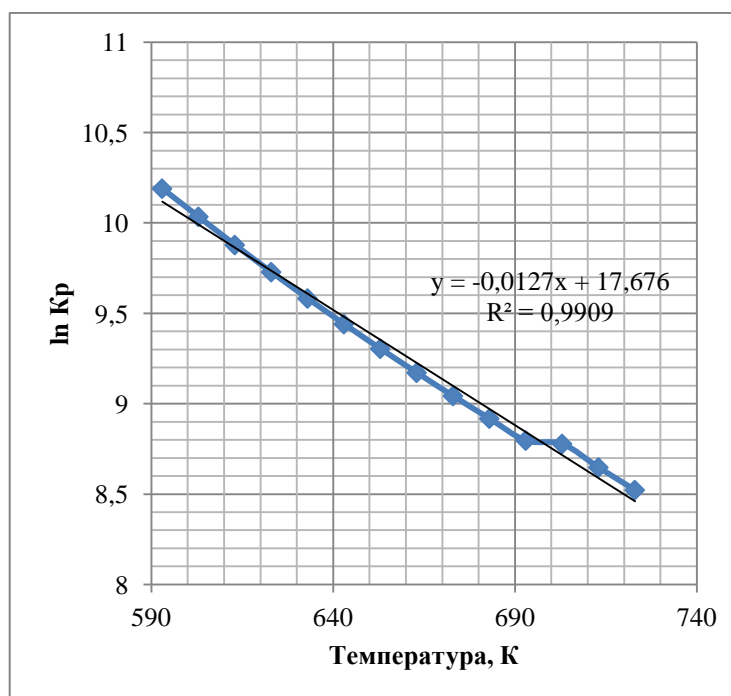


Рисунок В.16 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции Гексан + Н₂→ Пропан + Пропан

Таблица В.17 – Расчет параметров для реакции 2 – метилпентан ↔ 2 – метилпентен + H₂

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	K _p	lnK _p
2-метилпентан↔2-метилпентен+ H ₂	593	142,11	126,05	41,78	0,0002	-8,475
	603	142,27	126,14	40,36	0,0003	-8,051
	613	142,35	126,20	38,94	0,0005	-7,641
	623	142,45	126,26	37,51	0,0007	-7,242
	633	145,52	126,30	36,11	0,0011	-6,861
	643	142,62	126,39	34,65	0,0015	-6,482
	653	142,70	126,43	33,23	0,0022	-6,121
	663	142,80	126,51	31,80	0,0031	-5,769
	673	142,89	126,57	30,39	0,0044	-5,431
	683	142,98	126,62	28,99	0,0061	-5,105
	693	143,06	126,69	27,53	0,0084	-4,779
	703	143,15	126,73	26,09	0,0115	-4,464
	713	143,19	126,80	24,66	0,0156	-4,16
	723	143,24	126,82	23,22	0,0210	-3,863

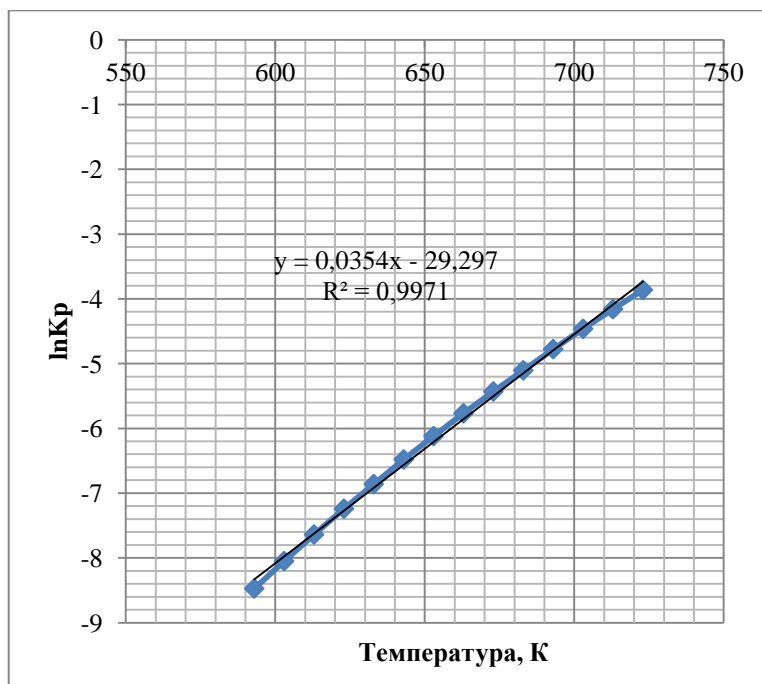


Рисунок В.17 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции 2 – метилпентан ↔ 2 – метилпентен

Таблица В.18 – Расчет параметров для реакции 2 – метилпентен ↔ Метилциклопентан

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
2–метилпентен ↔ Метилциклопентан	593	-54,42	-59,33	-27,09	243,399	5,495
	603	-54,59	-59,43	-26,52	198,321	5,289
	613	-54,69	-59,50	-25,98	163,634	5,098
	623	-54,79	-59,56	-25,42	135,327	4,908
	633	-54,89	-59,63	-24,87	112,804	4,726
	643	-54,99	-59,70	-24,31	94,388	4,547
	653	-55,09	-59,77	-23,77	79,703	4,378
	663	-55,19	-59,84	-23,21	67,402	4,211
	673	-55,29	-59,89	-22,67	57,489	4,052
	683	-55,39	-59,96	-22,11	49,090	3,894
	693	-55,50	-60,03	-21,55	42,109	3,740
	703	-55,57	-60,08	-21,0	36,342	3,593
	713	-55,62	-60,13	-20,44	31,441	3,448
	723	-55,66	-60,15	-19,89	27,356	3,309

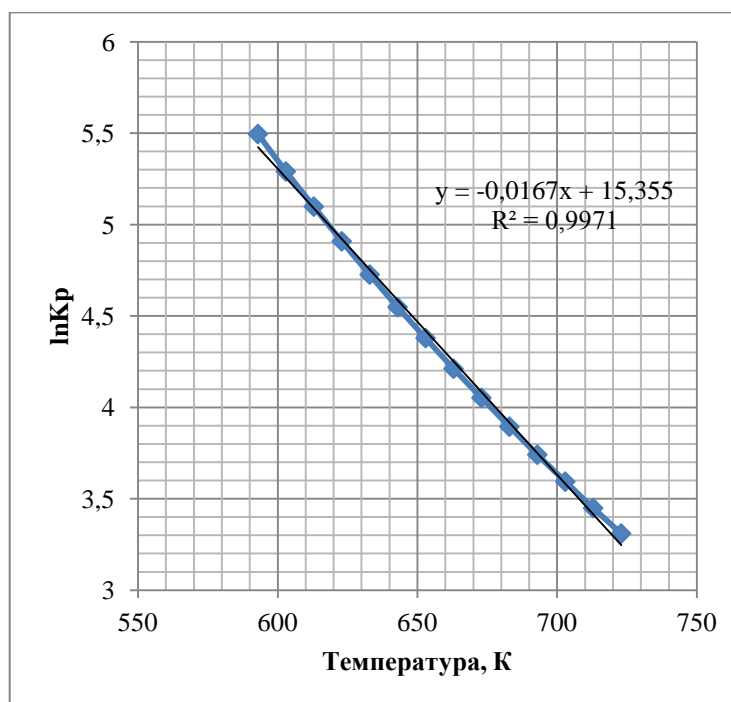


Рисунок В.18 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции 2 – метилпентен ↔ Метилциклопентан

Таблица В.19 – Расчет параметров для реакции 3 – метилпентан ↔ 3 – метилпентен + H₂

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
3–метилпентан↔3–метилпентен+ H ₂	593	143,51	133,22	48,11	0,00005	-9,757
	603	143,79	133,39	46,69	0,00009	-9,313
	613	144,00	133,51	45,22	0,00014	-8,873
	623	144,17	133,64	43,77	0,00021	-8,450
	633	144,40	133,78	42,31	0,00032	-8,039
	643	144,61	133,91	40,87	0,00048	-7,645
	653	144,81	134,04	39,41	0,00070	-7,259
	663	145,01	134,17	37,96	0,00102	-6,887
	673	145,22	134,30	36,51	0,00147	-6,525
	683	145,42	134,43	35,06	0,00208	-6,174
	693	145,62	134,56	33,60	0,00293	-5,832
	703	145,79	134,68	32,15	0,00408	-5,501
	713	145,92	134,77	30,69	0,00564	-5,177
	723	146,04	134,86	29,22	0,00774	-4,861

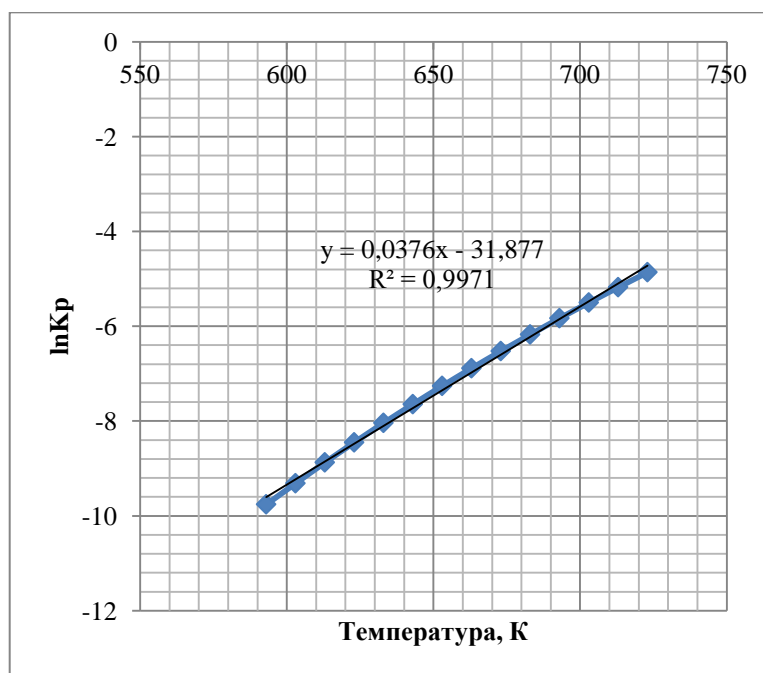


Рисунок В.19 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции 3 – метилпентан ↔ 3 – метилпентен

Таблица В.20 – Расчет параметров для реакции 3 – метилпентен ↔ Метилциклопентан

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
3–метилпентен↔Метилциклопентан	593	-53,60	-68,50	-36,75	1725,45	7,453
	603	-53,86	-68,65	-36,19	1364,76	7,219
	613	-54,02	-68,76	-35,64	1089,05	6,993
	623	-54,16	-68,86	-35,09	875,35	6,775
	633	-54,36	-68,98	-34,53	707,11	6,561
	643	-54,53	-69,09	-33,98	576,09	6,356
	653	-54,70	-69,20	-33,43	472,31	6,158
	663	-54,86	-69,31	-32,88	389,54	5,965
	673	-55,03	-69,41	-32,32	322,55	5,776
	683	-55,20	-69,52	-31,77	269,03	5,595
	693	-55,38	-69,63	-31,21	225,18	5,417
	703	-55,50	-69,73	-30,66	189,76	5,246
	713	-55,60	-69,80	-30,11	160,68	5,079
	723	-55,69	-69,86	-29,55	136,45	4,916

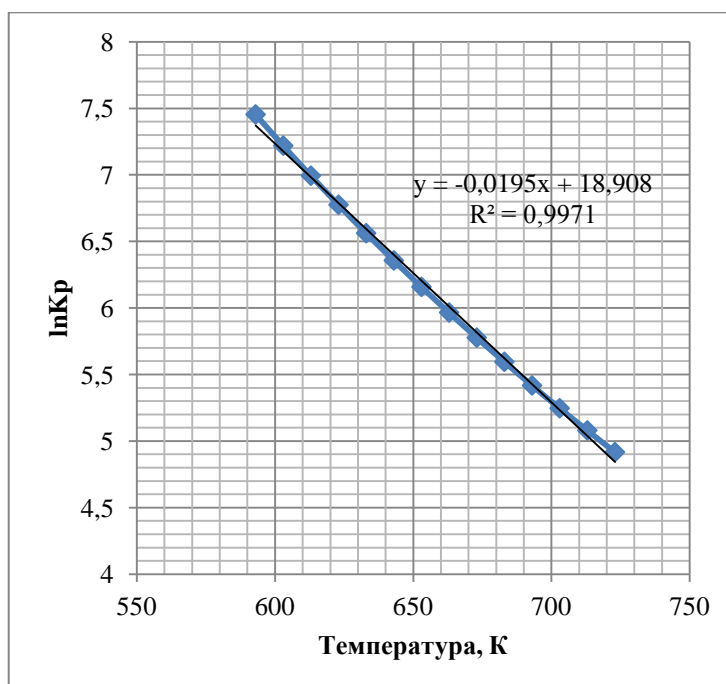


Рисунок В.20 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции 3 – метилпентен ↔ Метилциклопентан

Таблица В.21 – Расчет параметров для реакции Гексан ↔ Гексен+ Н₂

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
Гексан ↔ Гексен+ Н ₂	593	136,16	129,38	48,61	0,00005	-9,859
	603	136,33	129,47	47,25	0,00008	-9,425
	613	136,43	129,53	45,88	0,00012	-9,003
	623	136,53	129,60	44,51	0,00019	-8,593
	633	136,63	129,70	43,14	0,00028	-8,197
	643	136,75	129,74	41,77	0,00040	-7,814
	653	136,85	129,80	40,4	0,00059	-7,442
	663	136,96	129,87	39,03	0,00084	-7,081
	673	137,08	129,94	37,66	0,00119	-6,731
	683	137,18	130,01	36,29	0,00168	-6,392
	693	137,28	130,07	34,93	0,00233	-6,063
	703	137,38	130,13	33,55	0,00321	-5,740
	713	137,42	130,17	32,18	0,00439	-5,429
	723	137,48	130,20	30,81	0,00594	-5,126

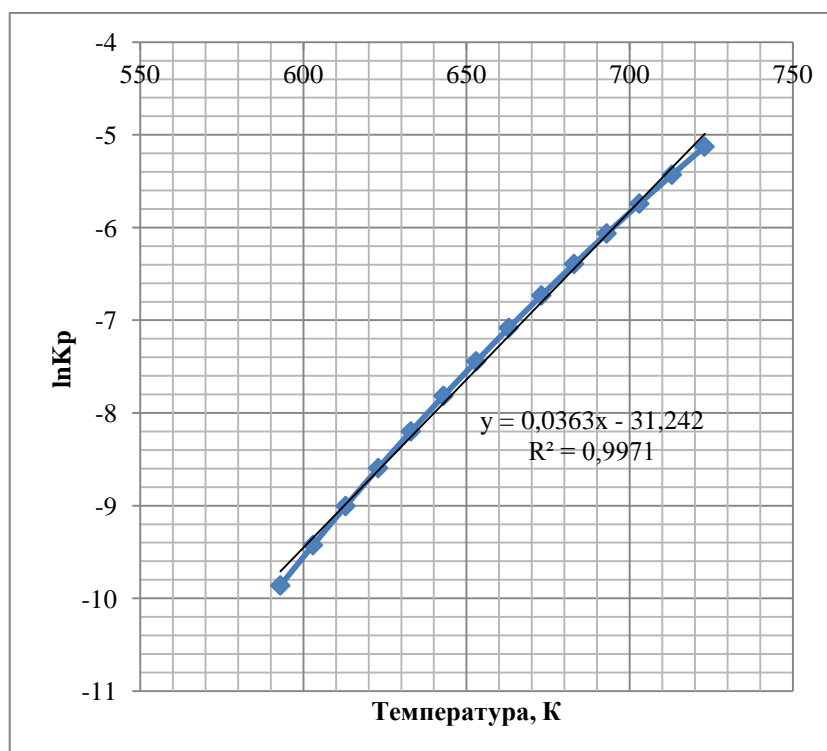


Рисунок В.21 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции Гексан ↔ Гексен+ Н₂

Таблица В.22 – Расчет параметров для реакции Гексен↔Циклогексан

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
Гексен↔Циклогексан	593	-96,65	-85,38	-27,89	286,28	5,657
	603	-96,60	-85,37	-27,16	225,32	5,417
	613	-96,55	-85,35	-26,21	171,19	5,143
	623	-96,50	-85,33	-25,24	130,71	4,873
	633	-96,45	-85,32	-24,27	100,65	4,612
	643	-96,41	-85,27	-23,31	78,28	4,360
	653	-96,37	-85,23	-22,34	61,25	4,115
	663	-96,32	-85,20	-21,36	48,18	3,875
	673	-96,28	-85,18	-20,42	38,45	3,649
	683	-96,23	-85,15	-19,45	30,70	3,424
	693	-96,18	-85,12	-18,49	24,76	3,209
	703	-95,99	-85,08	-17,53	20,07	2,999
	713	-95,46	-84,98	-16,57	16,37	2,795
	723	-94,94	-84,89	-15,62	13,44	2,599

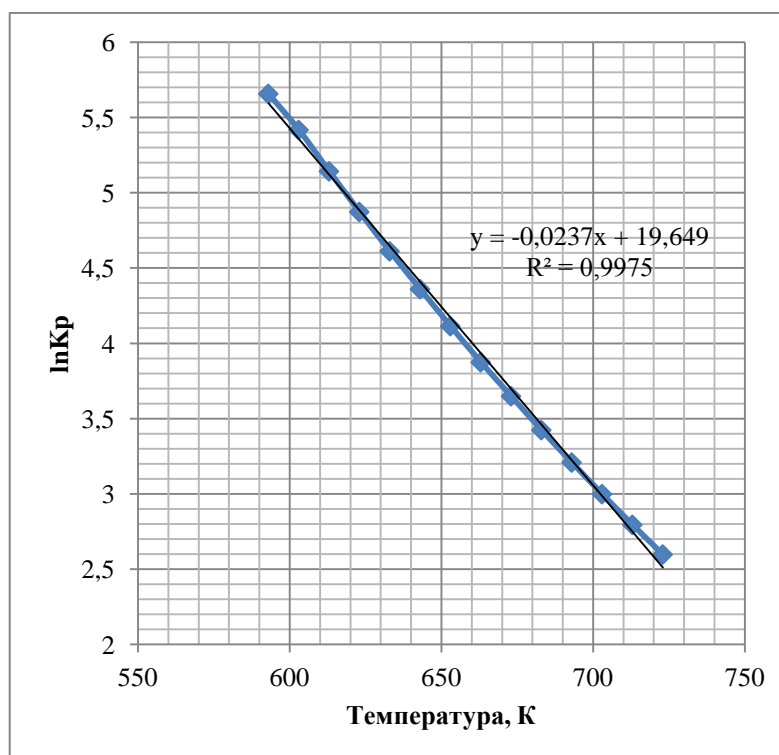


Рисунок В.22 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции Гексен↔Циклогексан

Таблица В.23 – Расчет параметров для реакции Бензол + Этилен ↔ Этилбензол

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
Бензол + Этилен ↔ Этилбензол	593	-124,81	-103,92	-29,98	437,39	6,081
	603	-124,70	-103,86	-28,71	306,72	5,726
	613	-124,59	-103,79	-27,45	218,94	5,389
	623	-124,49	-103,72	-26,22	157,98	5,063
	633	-124,38	-103,65	-24,97	115,08	4,746
	643	-124,28	-103,58	-23,74	84,81	4,440
	653	-124,17	-103,51	-22,49	62,97	4,143
	663	-124,07	-103,44	-21,24	47,18	3,854
	673	-123,96	-103,37	-20,01	35,72	3,576
	683	-123,86	-103,30	-18,76	27,21	3,304
	693	-123,76	-103,23	-17,52	20,93	3,041
	703	-123,65	-103,15	-16,28	16,21	2,785
	713	-123,54	-103,08	-15,05	12,67	2,539
	723	-123,44	-103,01	-13,82	9,97	2,299

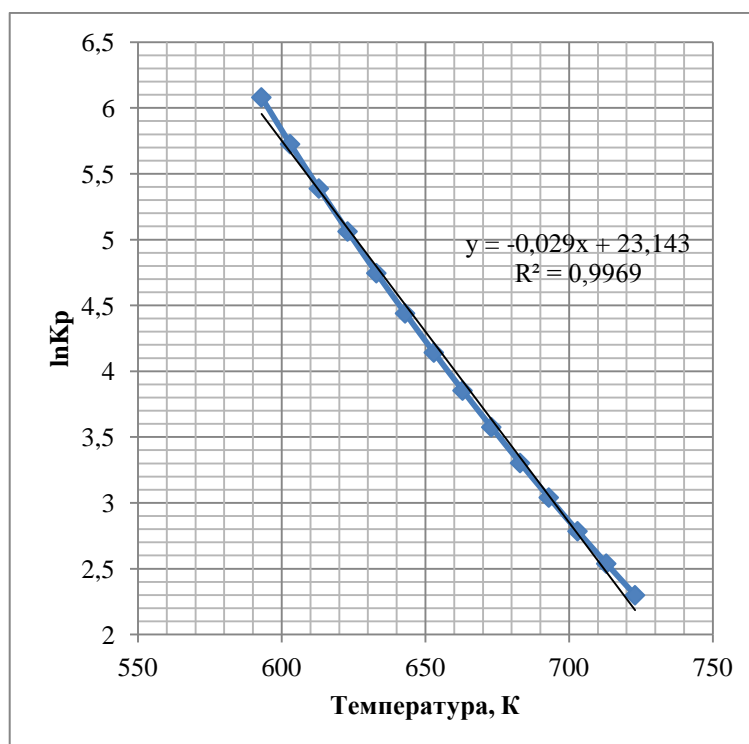


Рисунок В.23 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции Бензол + Этилен ↔ Этилбензол

Таблица В.24 – Расчет параметров для реакции Бензол + Этан ↔ Тoluол

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
Бензол + Этан ↔ Тoluол	593	-204,97	60,91	-4,70	2,59	0,954
	603	-205,81	61,17	-5,78	3,17	1,153
	613	-206,61	61,42	-6,91	3,88	1,356
	623	-207,42	61,66	-8,04	4,73	1,553
	633	-208,22	61,90	-9,16	5,71	1,742
	643	-209,03	62,15	-10,29	6,86	1,926
	653	-209,84	62,40	-11,42	8,20	2,104
	663	-210,65	62,64	-12,55	9,74	2,277
	673	-211,45	62,88	-13,69	11,55	2,446
	683	-212,27	63,13	-14,82	13,59	2,609
	693	-213,08	63,38	-15,95	15,94	2,769
	703	-213,88	63,62	-17,09	18,61	2,924
	713	-214,63	63,82	-18,24	21,71	3,078
	723	-215,41	64,02	-19,41	25,24	3,228

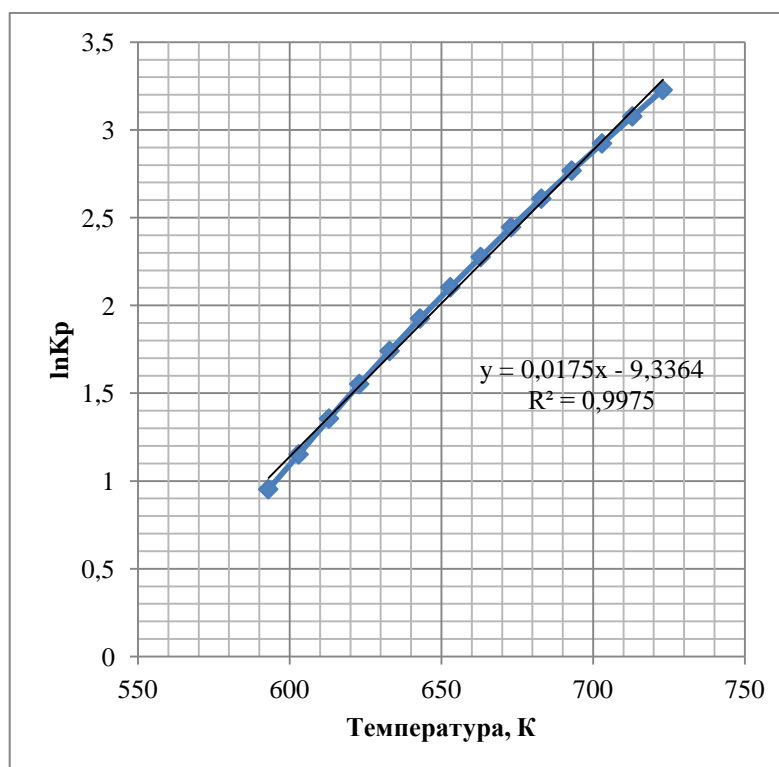


Рисунок В.24 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции Бензол + Этан ↔ Тoluол

Таблица В.25 – Расчет параметров для реакции Гептан ↔ Тoluол + Н₂

Химическая реакция	T, К	ΔS , Дж/(моль*К)	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	Kp	lnKp
Гептан ↔ Тoluол + Н ₂	593	444,68	250,06	-13,62	15,84	2,762
	603	445,21	250,36	-18,08	36,82	3,606
	613	445,60	250,62	-22,56	83,64	4,426
	623	445,98	250,87	-27,03	184,66	5,218
	633	446,37	251,12	-31,49	397,22	5,984
	643	446,75	251,35	-35,97	835,91	6,728
	653	447,15	251,62	-40,44	1717,85	7,449
	663	447,53	251,87	-44,91	3454,42	8,147
	673	447,92	252,12	-49,38	6809,83	8,827
	683	448,29	252,38	-53,86	13160,3	9,485
	693	448,68	252,62	-58,33	24932,3	10,124
	703	449,03	252,86	-62,81	46463,0	10,746
	713	449,26	253,03	-67,31	85375,5	11,355
	723	449,49	253,21	-71,82	154439,0	11,947

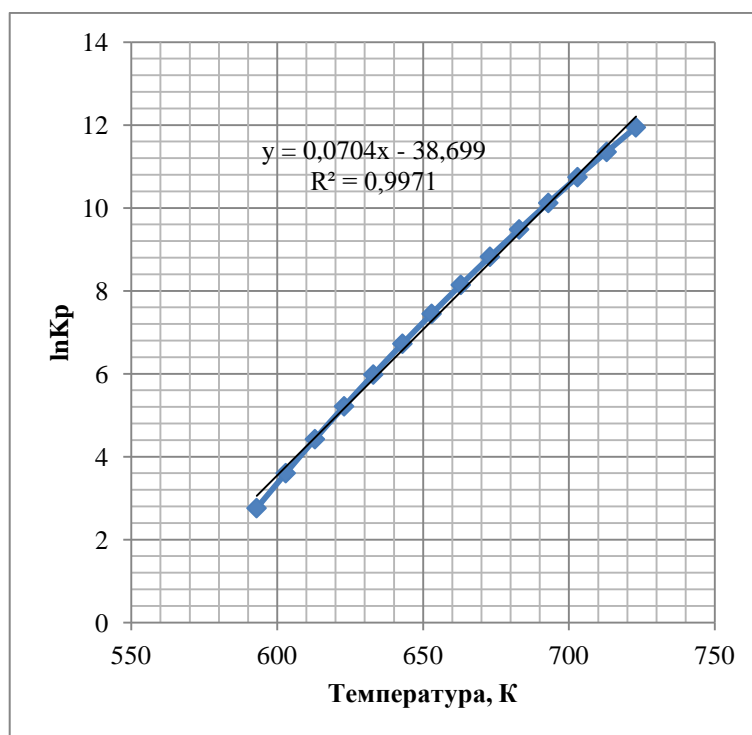


Рисунок В.25 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции Гептан ↔ Тoluол + Н₂