

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

Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
Отделение химической инженерии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование и повышение эффективности процесса дегидрирования высших парафинов

УДК 665.772.094.258

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ61	Фефелова Ксения Олеговна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Белинская Н.С.	К.Т.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Расчеты и аналитика»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Научный сотрудник	Францина Е.В.	К.Т.Н.		

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницына З.В.	К.Т.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Авдеева И.И.	—		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Самборская М.А.	К.Т.Н.		

Томск – 2018 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Применять глубокие, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в области энерго- и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии в профессиональной деятельности.
P2	Ставить и решать инновационные задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии с учетом минимизации антропогенного воздействия на окружающую среду.
P3	Разрабатывать новые технологические процессы на основе математического моделирования, проектировать и использовать энерго- и ресурсосберегающие оборудование химической технологии, нефтехимии и биотехнологии.
P4	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области разработки и оптимизации технологических процессов и систем с позиции энерго- и ресурсосбережения.
P5	Внедрять и эксплуатировать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.
<i>Общекультурные компетенции</i>	
P6	Демонстрировать глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов инновационной профессиональной деятельности.
P7	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.
P8	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.
P9	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.

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

Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической
технологии, нефтехимии и биотехнологии
Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
_____ Самборская М.А.

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

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

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ61	Фефеловой Ксении Олеговне

Тема работы:

Исследование и повышение эффективности процесса дегидрирования высших парафинов	
Утверждена приказом ректора (дата, номер)	13.03.2018 №1651/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	25.05.2018
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	<ol style="list-style-type: none">1. Данные работы сырьевых циклов с установки получения олефинов и отчеты начальника установки за период 2008-2018 гг.2. Результаты термогравиметрического анализа образцов катализаторов дегидрирования (термограммы), выполненного научно-аналитическим центром ТПУ.3. Требования, предъявляемые к количеству и качеству целевого продукта – олефинам.
---------------------------------	---

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p>	<p>Введение</p> <p>1. Обзор литературы</p> <p>1.1. Катализаторы процесса дегидрирования высших парафинов</p> <p>1.2. Деактивация катализаторов дегидрирования высших парафинов</p> <p>1.3. Восстановление активности катализаторов дегидрирования высших парафинов</p> <p>2. Объект и методы исследования</p> <p>2.1. Объект исследования</p> <p>2.2. Методы исследования</p> <p>2.2.1. Термогравиметрический анализ</p> <p>2.2.2. Метод математического моделирования</p> <p>3. Расчеты и аналитика</p> <p>3.1. Исследование влияния технологических условий, состава, свойств и структуры катализатора на процесс дегидрирования высших парафинов</p> <p>3.2. Определение структуры образовавшегося кокса на поверхности катализатора</p> <p>3.3. Методика расчета оптимального количества воды для подачи в реактор дегидрирования высших парафинов</p> <p>3.4. Мониторинг работы установки получения олефинов</p> <p>3.5. Сравнительный анализ сырьевых циклов работы катализатора</p> <p>4. Результаты разработки: оптимизация рекомендуемого режима подачи воды в реактор</p> <p>5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.</p> <p>6. Социальная ответственность.</p> <p>Заключение</p>
<p>Перечень графического материала</p>	
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>Расчеты и аналитика</p>	<p>Францина Евгения Владимировна</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Креницына Зоя Васильевна</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Авдеева Ирина Ивановна</p>
<p>Раздел ВКР, выполненный на иностранном языке (Literature review)</p>	<p>Сыскина Анна Александровна</p>

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

1 Обзор литературы

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику

22.01.2018

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Белинская Н.С.	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ61	Фефелова Ксения Олеговна		

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

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ61	Фефеловой Ксении Олеговне

Школа	ИШПР	Отделение	ОХИ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Затраты на материальные ресурсы – 1806 руб.; Затраты на ПО – 51979 руб.; Размер оклада руководителя – 36800 руб.; Размер стипендии магистранта – 1600 руб.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Срок выполнения проекта – 3 месяца; Дополнительная заработная плата составляет 12% от основной; Районный коэффициент равен 1,3.
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Ставка отчислений на социальные нужды составляет 27,1% для образовательных и научных учреждений.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	1.1 Потенциальные потребители результатов исследования 1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения 1.3 Диаграмма Исикава 1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации 1.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования
2. Разработка устава научно-технического проекта	2.1 Цели и результат проекта 2.2 Организационная структура проекта 2.3 Ограничения и допущения проекта
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	3.1 Иерархическая структура проекта 3.2 Контрольные события проекта 3.3 План проекта 3.4 Бюджет научного исследования 3.5 Организационная структура проекта
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования

Перечень графического материала:

1. Карта сегментирования рынка услуг 2. Оценочная карта конкурентных технических решений 3. Диаграмма Исикава 4. График проведения и бюджет НТИ 5. Матрица ответственности 6. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ	
---	--

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	1.03.2018
--	-----------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницына З.В.	к.т.н.		1.03.2018

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ61	Фефелова Ксения Олеговна		1.03.2018

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа 2КМ61	ФИО Фефеловой Ксении Олеговне
-----------------	----------------------------------

Школа	ИШПР	Отделение	ОХИ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения</p>	<p>Объект исследования – установка получения олефинов. Метод исследования – математическое моделирование. Рабочая зона – компьютерный класс, технологическая зона. Область применения – нефтехимическая промышленность.</p>
---	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Производственная безопасность:</p> <p>1.1 Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ). – предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства). <p>1.2 Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения). 	<p>1.1 При разработке научного исследования (компьютерный класс) вероятно воздействие следующих вредных и опасных факторов:</p> <ul style="list-style-type: none"> - микроклиматические условия в помещении [СанПиН 2.2.4.548-96], температура воздуха, выделение в воздух рабочей зоны ряда химических веществ ГН 2.2.5.1313-03, влажность воздуха, аэроионный состав воздуха [СанПиН 2.2.4.1294-03], отсутствие или недостаток естественного света, недостаточная искусственная освещенность рабочей зоны [СНиП 23-05-95], повышенная яркость света; - психофизические факторы [ГОСТ 12.0.003-74] (зрительное напряжение, монотонность трудового процесса, нервно-эмоциональные перегрузки); - электробезопасность на рабочем месте [ГОСТ 12.1.002-84, ГОСТ 12.4.124-83] (напряжение в электрической цепи, замыкание, статическое электричество, электромагнитные излучения, напряженность электрического поля). <p>1.2 При эксплуатации научного исследования (технологическая зона) вероятно воздействие следующих вредных и опасных факторов:</p> <ul style="list-style-type: none"> - производственный шум [СН 2.2.4/2.1.8.562-96]; - вибрация [СН 2.2.4/2.1.8.566-96]; - действие вредных веществ на организм (парафины, олефины, ВСГ, платиносодержащий катализатор) [ГОСТ 12.1.007-76]; - движущиеся машины и механизмы; подвижные части производственного оборудования [ГОСТ 12.1.002-84].
--	---

	<p>Для обеспечения безопасности при работе на установке получения олефинов предлагаются следующие средства защиты:</p> <ul style="list-style-type: none"> - коллективная защита (шумоизолирующие конструкции); - индивидуальные средства защиты (костюм, ботинки, перчатки, каска, очки защитные, маска).
<p>2. Экологическая безопасность:</p> <ul style="list-style-type: none"> - защита селитебной зоны - анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); - анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); - анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); - разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды. 	<p>2.1 Анализ негативного воздействия на окружающую среду работы установки получения олефинов:</p> <ul style="list-style-type: none"> - влияние на атмосферу (выбросы оксидов и диоксидов углерода, серы и кислорода, непредельные углеводороды); - влияние на литосферу (отработанный катализатор, утилизация макулатуры и люминесцентных ламп). <p>2.2 Анализ негативного воздействия на окружающую среду при работе за ПЭВМ.</p> <p>2.3 Анализ решений по обеспечению экологической безопасности.</p>
<p>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> - перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; - выбор наиболее типичной ЧС; - разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; - разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий. 	<p>3.1. Возможных ЧС при эксплуатации установки получения олефинов – производственные аварии (пожар, взрыв).</p> <p>3.2. Анализ действий работников при возникновении ЧС.</p> <p>3.3. Разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.</p>
<p>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> - специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; - организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<p>4.1 Анализ законодательно-правовой базы в области обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> - "Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 31.12.2014). <p>4.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны: технический перерыв, проветривание, полная изоляция от производственных источников шума и вибрации.</p> <p>4.3 СанПиН 2.2.4.548-96, ГОСТ 12.1.013-78, СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03, СанПиН 2.2.4.1294-03, СанПиН 2.2.4.1191-03, СанПиН 2.6.1.1015-01, СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03, СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96, ГОСТ 12.1.002-84, ГОСТ 12.2.032-78, ГОСТ 12.0.003-74, ГОСТ 12.4.124-83, Инструкция по охране труда при работе на ПК, СНиП 21-01-97.</p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	01.03.2018
---	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Авдеева И.И.	-		01.03.2018

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ61	Фефелова Ксения Олеговна		01.03.2018

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

Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
Уровень образования – магистратура
Отделение химической инженерии
Период выполнения – весенний семестр 2017/2018 учебного года

Форма представления работы:

магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

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

Срок сдачи студентом выполненной работы:	25.05.2018
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
15.03.2018	Обзор литературы	15
22.03.2018	Объект и методы исследования	15
25.04.2018	Расчеты и аналитика	20
28.04.2018	Результаты разработки: оптимизация рекомендуемого режима подачи воды в реактор	20
03.05.2018	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	10
10.05.2018.	Социальная ответственность	10
20.05.2018	Раздел ВКР на иностранном языке (Literature review)	10

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Белинская Н.С.	К.Т.Н.		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Самборская М.А.	К.Т.Н.		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 137 с., 26 рис., 33 табл., 73 источника, 4 прил.

Ключевые слова: ДЕГИДРИРОВАНИЕ ВЫСШИХ ПАРАФИНОВ, КОКС, ДЕЗАКТИВАЦИЯ, ДЕМИНЕРАЛИЗОВАННАЯ ВОДА, МОДЕЛИРОВАНИЕ, ОПТИМИЗАЦИЯ.

Объектом исследования является установка получения олефинов.

Цель работы – оптимизация режима работы установки путем подбора оптимального режима подачи воды с целью сбережения ресурса платинового катализатора и повышения эффективности процесса.

Методы исследования – метод математического моделирования, термогравиметрический метод анализа.

В процессе исследования проводились мониторинг нескольких сырьевых циклов работы реактора дегидрирования, анализ термограмм образцов катализаторов, моделирование процесса, оптимизационные расчеты.

В результате исследования была определена структура образовавшегося на поверхности катализатора кокса, а также был рассчитан рекомендуемый режим подачи воды в реактор, позволяющий сохранить ресурс катализатора и увеличить длительность сырьевого цикла.

Степень внедрения: результаты исследования используются на одном из российских промышленных нефтеперерабатывающих предприятий.

Область применения: установка получения олефинов на заводах России и мира, где производство олефинов осуществляется по схожей технологии.

Экономическая эффективность/значимость работы: поддержание оптимального режима подачи воды в реактор с целью увеличения длительности сырьевого цикла за счет сохранения ресурса платинового катализатора, повышение производительности установки и сокращение расхода водорода на установку.

В будущем планируется провести оптимизацию работы технологической линии производства линейных алкилбензолов в целом.

Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

1. ГОСТ 12.0.003-2015. ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
2. ГОСТ 12.1.004-91. ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.
3. ГОСТ 12.1.005-88. ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
4. ГОСТ 12.1.007-76. ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
5. ГОСТ 12.1.012-2004. ССБТ. Вибрационная безопасность. Общие требования.
6. ГОСТ Р 12.1.019-2009. ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
7. ГОСТ 12.2.009-99. Станки металлообрабатывающие. Общие требования безопасности.
8. ГОСТ Р 22.0.02-2016. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Термины и определения.
9. ГОСТ Р 22.0.07-95. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Источники техногенных чрезвычайных ситуаций. Классификация и номенклатура поражающих факторов и их параметров.
10. ГОСТ ИСО 8041-2006. Вибрация. Воздействие вибрации на человека. Средства измерений.

В данной работе применены следующие термины с соответствующими определениями:

шпинель: Системы твердых растворов, минералы класса сложных оксидов общей формулы AM_2O_4 ($A - Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$; $M - Al^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}$).

бемит: Минерал из класса гидроксидов с химической формулой $\gamma-AlO(OH)$, используемый для производства активного оксида алюминия.

активность катализатора: Скорость реакции, отнесенная к единице массы или к единице объема катализатора.

селективность катализатора: Отношение скорости данной реакции к сумме скоростей всех реакций, протекающих на данном катализаторе в тех же условиях с участием реагентов.

стабильность катализатора: Способность катализатора сохранять первоначальную активность и селективность во времени, т.е. иметь достаточную продолжительность межрегенерационного цикла и общий срок службы.

промотор: Вещество, при добавлении которого к катализатору увеличивается его активность, селективность и стабильность.

В данной работе использованы следующие сокращения:

КД – катализатор дегидрирования;

УНТ – углеродная нанотрубка;

ВСГ – водородсодержащий газ;

ЛАБ – линейный алкилбензол;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

КМС – компьютерная моделирующая система;

ТГА – термогравиметрический анализ;

ДТА – дифференциальный термический анализ;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия.

Оглавление

Введение	15
1 Обзор литературы	18
1.1 Катализаторы процесса дегидрирования высших парафинов	18
1.2 Дезактивация катализаторов дегидрирования высших парафинов	26
1.3 Восстановление активности катализаторов дегидрирования высших парафинов	31
1.4 Постановка цели и задач исследования	37
2 Объект и методы исследования	39
2.1 Объект исследования	39
2.2 Методы исследования	41
3 Расчеты и аналитика	45
3.1 Исследование влияния технологических условий, состава, свойств и структуры катализатора на процесс дегидрирования высших парафинов	45
3.2 Определение структуры образовавшегося кокса на поверхности катализатора	49
3.3 Методика расчета оптимального количества воды для подачи в реактор дегидрирования высших парафинов	57
3.4 Мониторинг работы установки получения олефинов	59
3.5 Сравнительный анализ сырьевых циклов работы катализатора	61
4 Результаты разработки: оптимизация рекомендуемого режима подачи воды в реактор	66
5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	70
6 Социальная ответственность	88
Заключение	102
Список публикаций студента	104
Список используемых источников	105
Приложение А Компьютерная моделирующая система процесса дегидрирования высших парафинов	113
Приложение Б Сравнительный мониторинг сырьевых циклов работы катализаторов дегидрирования	114
Приложение В Экономическая оценка проекта	115
Приложение Г Literature review	118

Введение

Практически для всех каталитических процессов характерны проблемы, связанные с многокомпонентностью и непостоянством состава сырья, непрерывно меняющимися технологическими условиями, сложными взаимосвязями стадий процесса и др. Все эти факторы, несомненно, оказывают влияние на состояние загруженного в реактор катализатора, на поверхности которого протекают химические реакции.

Для сохранения ресурса катализатора каталитические процессы нуждаются в оптимизации и прогнозировании, что подразумевает решение задач энерго- и ресурсоэффективности. Прогнозирование является сложной задачей, при решении которой необходимо учитывать регламентируемые требования к количеству и качеству продукции. Каталитические процессы представляют собой сложные системы, оптимизация которых осуществляется методом математического моделирования.

Производство высших олефинов, необходимых для получения органических ПАВ, остается до сих пор актуальным производством в нефтехимической промышленности. Производство ПАВ в России в 2017 году составило 125 139,4 тонн [1].

Получение олефинов в настоящее время осуществляется в результате двух последовательных процессов – дегидрирование парафинов и гидрирование образовавшихся в результате дегидрирования ди- и триолефинов.

Математическое моделирование учитывает основные кинетические и термодинамические закономерности процесса, а также позволяет получить рекомендации по оптимальной выработке целевого продукта требуемого качества и по сохранению ресурса платинового катализатора.

Исследование процесса дегидрирования высших парафинов изучается коллективами научной школы отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Томского политехнического университета,

Казанского технологического университета, Уфимского государственного технического университета, проектного института ОАО «ВНИПИнефть» (г. Москва) и др.

Основные трудности, возникающие при проведении исследований, связаны с постоянно изменяющимся составом сырья и технологическими условиями процесса, а также с явлением дезактивации катализатора.

Целью данной работы является оптимизация режима работы установки путем подбора оптимального режима подачи воды с целью сбережения ресурса платинового катализатора и повышения эффективности процесса.

Объектом исследования является промышленная установка получения олефинов.

Предметом исследования являются кинетические и термодинамические особенности процесса дезактивации катализатора дегидрирования (коксообразование), а также изучение влияния технологических условий процесса и компонентного состава катализатора на процесс образования кокса с помощью компьютерной моделирующей системы.

Научная новизна

1. Определено разное соотношение Н/С в молекуле кокса, образующегося в различных сырьевых циклах на поверхности разных катализаторов. Так для катализатора марки КД-1 характерное соотношение равно 0,65; для катализатора КД-2 – 0,6; для катализатора КД-3 – 0,5-0,6.

2. Определена пространственная структура данных молекул кокса и составлены уравнения реакций взаимодействия воды с коксогенными структурами, вероятность протекания которых оценена по значению изменения энергии Гиббса ($\Delta G \approx -50,80$ кДж/моль).

3. В математическую модель процесса заложены новые уравнения взаимодействия кокса с водой, благодаря которым определен рекомендуемый расход подачи воды в реактор дегидрирования для различных катализаторов и

при различных технологических условиях (температура, давление и мольное соотношение).

Практическая значимость результатов ВКР

Результаты работы, а именно рекомендуемые режимы подачи воды в реактор дегидрирования используются на одном из российских нефтеперерабатывающих предприятий. Программа используется в рамках учебной работы в отделении химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Томского политехнического университета.

Реализация и апробация работы

Результаты магистерской диссертации представлены на XXI Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2017 г.); XVIII Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева (г. Томск, 2017 г.); XIX Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева (г. Томск, 2018 г.).

1 Обзор литературы

Процесс дегидрирования парафиновых углеводородов направлен на получение олефинов нормального строения. Реакции, протекающие в процессе дегидрирования, являются сильно эндотермическими (с поглощением тепла). Для увеличения равновесного выхода продуктов дегидрирования необходимо увеличивать температуру в реакторе и уменьшать парциальное давление реагентов. Даже при таких «жестких» условиях характерны небольшие степени превращения. Для достижения больших значений степеней превращения эти реакции необходимо проводить в присутствии катализаторов.

Катализаторы дегидрирования способны ускорять реакцию отщепления молекулы водорода от парафиновых углеводородов и позволяют достигать более высокой скорости процесса при гораздо меньших температурах. Для дегидрирования парафинов применяют, в основном, металлооксидные и платиновые катализаторы. Проблемой данных катализаторов является их быстрая дезактивация высокоароматизированными соединениями коксогенного типа [2].

Таким образом, основной задачей при разработке катализаторов является увеличение стабильности катализатора (использование промоторов, способ нанесения металла на поверхность носителя, размер и форма пор, гранул катализатора).

1.1 Катализаторы процесса дегидрирования высших парафинов

С каждым годом возрастает глубина превращения углеводородов, необходимая для удовлетворения потребностей рынка потребителей. Поэтому катализатор процесса дегидрирования должен иметь высокую механическую прочность, термическую стойкость и должен изготавливаться из доступных и недорогих материалов. Также катализатор должен обладать высокой

активностью, селективностью и стабильностью при продолжительной работе, а также полной регенерируемостью [3].

Разработка катализаторов для процесса дегидрирования парафиновых углеводородов началась примерно в 20-х гг. XX века. Стали применять металлические катализаторы на основе никеля, железа, меди, платины и палладия, оказавшиеся нестабильными и обладавшие низкой селективностью в реакциях дегидрирования. Позднее стали применять металлооксидные катализаторы, наиболее эффективным из которых стал катализатор на основе оксида хрома (III). С 40-х годов для дегидрирования парафиновых углеводородов стали применять алюмохромовые катализаторы, затем – алюмоплатиновые катализаторы [4].

Самым активным в реакциях дегидрирования является оксид хрома, с некоторым количеством содержания шестивалентного хрома. Недостаток чистого аморфного оксида хрома состоит в его термической неустойчивости, который при 623-673 °K быстро становится менее активным и переходит в кристаллическую форму оксида хрома (III). Образование поверхностных соединений хрома (хроматы алюминия) с центрами носителя приводит к стабилизации хрома в высшей степени и резкому замедлению процесса его кристаллизации. Кислотные центры носителя Al_2O_3 приводят к протеканию реакций крекинга и изомеризации, что естественно пагубно влияет на процесс селективности.

Подавление кислотных центров, повышение активности, селективности и стабильности достигается введением в катализатор щелочных и щелочноземельных металлов (Ce, Th, Mn, Be, Zn, Ag и других элементов). Дополнительной стабилизации структуры хрома также способствует калий, который образует в окислительной среде хромат калия, а в восстановительной – алюминат калия.

Приготовление алюмохромовых катализаторов возможно следующими способами:

- пропитка растворами соединений хрома гранул носителя оксида алюминия;
- соосаждение аммиаком из растворов основных солей хрома и алюминия;
- смешение высокодисперсных кристаллических соединений оксидов хрома и алюминия.

После приготовления катализатора его необходимо подвергнуть термообработке.

Достоинствами метода являются простота и возможность получения катализаторов с высокой активностью и повышенной термостабильностью. Термостабильность и механическая прочность определяют срок службы алюмохромовых катализаторов. Как показала практика, эксплуатация таких катализаторов заканчивается в основном механическим разрушением.

Недостатком катализаторов на основе оксида алюминия является неустойчивость к действию влаги. Именно поэтому они не используются в реакторных системах, работающих в среде водяного пара, используемого для снижения парциального давления реагентов и увеличения активности и селективности. Например, алюмохромовые микросферические катализаторы ИМ-22-01 (Cr_2O_3 – 16 % мас., K_2O – 2,4 % мас., Al_2O_3 – 81,6 % мас. и др.; селективность 85 %) применяют для процессов, протекающих в кипящем слое. Алюмохромовые гранулированные катализаторы фирмы Гудри (Cr_2O_3 – 18 % мас., Na_2O – 0,4 % мас., Al_2O_3 – 81,6 % мас.; селективность 70-85 %) применяются для процесса дегидрирования, протекающего в стационарном слое катализатора [5].

Для дегидрирования парафинов в среде ВСГ с движущимся слоем катализатора используются платиновые катализаторы [6]. Платиновые катализаторы – это высокодисперсные многокомпонентные системы, с содержанием платины не более 1 % мас.

Для снижения интенсивности протекания побочных реакций необходимо двойное модифицирование катализатора – селективное подавление металлических центров и отравление кислотных центров носителя. Щелочные и щелочноземельные элементы подавляют скелетную изомеризацию, коксообразование и крекинг на носителе, что приводит к повышению селективности и стабильности катализатора. Химические элементы подгрупп меди, цинка, германия, фосфора, серы и галлия устраняют гидрогенолиз, предотвращают отложение кокса на платине, что повышает активность, селективность и существенно увеличивает стабильность.

Приготовление платинового катализатора возможно методом пропитки носителя водными растворами соединений платины и промоторов. После катализатор подвергают сушке и прокаливанию [5].

Катализатор процесса должен ускорять целевую реакцию дегидрирования и подавлять реакции крекинга, изомеризации, коксования. Реакции коксообразования являются существенным недостатком процесса дегидрирования и остаются актуальными в настоящее время.

Для снижения интенсивности реакций коксообразования был разработан ряд катализаторов с добавлением различных промоторов. Например, катализатор, содержащий в своем составе 10-30 % мас. Cr_2O_3 , 30-45 % мас. ZnO и 25-60 % мас. Al_2O_3 . Носителем для катализатора является алюмоцинковая шпинель [7].

Также для процесса дегидрирования применяют алюмохромовый катализатор с содержанием 10-30 % мас. оксида хрома; 0,1-5,0 % мас. оксида свинца; 0,5-3,5 % мас. оксида кремния; 0,5-3,0 % мас. оксида щелочного или щелочноземельного металла; Al_2O_3 – остальное [8].

Известен еще один состав катализатора, содержащий помимо оксидов хрома, алюминия и олова еще и оксид цинка, и платину (Pt – 0,4-1,0 % мас., ZnO – 30-45 % мас.; Cr_2O_3 – 10-30 % мас.; SnO_2 – 0,1-3,0 % мас.; Al_2O_3 – остальное) [9].

Катализатор – это каталитическая система из активного вещества и промоторов, нанесенных на пористый носитель. В качестве носителя катализатора могут использовать оксид алюминия, силикагель, активированный уголь, цеолит и др.

В настоящее время ученые стремятся к усовершенствованию структуры и состава носителя катализатора. Например, для повышения прочности и эффективности катализатора в кипящем слое в состав носителя добавляют оксиды свинца и кремния [10].

Авторами [11] в качестве носителя для катализатора были рассмотрены УНТ. По сравнению с традиционными металлическими носителями катализаторов эти носители обладают повышенной активностью с точки зрения селективности к продуктам и конверсии реагентов. Реакционная активность металлических центров платины оказалась намного выше, когда в качестве носителя использовались УНТ. Поверхностная кривизна УНТ повышает ее электронные свойства, приводящие к переходу электронов и заряда от активных центров носителя к металлическим центрам, что способствует повышению их активности. Усиленные электронные свойства УНТ могут приводить к частичному образованию связей углерод-металл, что снижает миграцию металлических центров и, соответственно, приводит к более высокой их дисперсности. Наличие полых каналов на поверхности УНТ способствует быстрой диффузии побочных углеродистых продуктов реакций коксообразования с активных центров, что способствует снижению дезактивации катализатора.

Процессы дегидрирования парафиновых углеводородов обладают небольшой степенью превращения, что приводит к необходимости проведения процесса с рециркуляцией непрореагировавшего сырья. Рециркуляция сырья вызывает дополнительные затраты энергетических ресурсов. Для снижения рециркуляции сырья и, соответственно, уменьшения затрат используют

катализаторы, содержащие дополнительно оксиды бора и циркония, которые способствуют более полному и быстрому протеканию процесса [12].

Из широкого перечня металлов наиболее выраженной дегидрирующей функцией обладает платина. С использованием платины можно добиться наиболее высокой конверсии парафинов в олефины. Следует отметить, что платина дорогой металл и применение платины в чистом виде нецелесообразно, поскольку в реакции дегидрирования занята только активная поверхность катализатора. С целью удешевления катализатора и сохранения активности платины на требуемом уровне используют носитель в виде алюмосиликата. Катализатор на основе алюмосиликатов обладает высокими прочностными характеристиками, а также придает катализатору кислотные свойства [13].

Введение промоторов-модификаторов определяет селективность процесса, так как они не только активируют каталитические центры, но и являются ингибиторами в побочных реакциях. Так, добавка олова в количестве 0,15-0,25 % к платиновому катализатору дегидрирования способствует ингибированию реакций коксообразования и увеличению скорости целевой реакции примерно в 1,1-1,5 раза [14].

Этап приготовления катализатора является одним из определяющих срок службы катализатора любого процесса. Способы нанесения платины (пропитка носителя растворами хлоридов платины, аминоккомплексов платины, гальваническим способом, из черни платины и другие) на носитель Al_2O_3 определяют удельную поверхность контакта, рабочую поверхность катализатора и его активность. Для высокотемпературных процессов, в которых образуются побочные продукты большой молекулярной массы, способные дезактивировать активные центры катализатора, необходим баланс трех параметров – рабочая удельная поверхность, шероховатость поверхности гранул и действие промоторов-модификаторов [15].

Для процесса дегидрирования согласованность и баланс всех трех параметров определяет длительный ресурс работы катализатора. Увеличенная

поверхность контакта обеспечивает высокую производительность установки и степень превращения сырья. При этом при увеличении удельной поверхности на 15-20 % конверсия парафинов возрастает до 4,5-6,0 %. Необходимо также отметить, что увеличение рабочей поверхности ведет к ускоренному закоксуыванию катализатора, поскольку увеличивается шероховатость поверхности, а это способствует отложению полициклических ароматических соединений.

Высокая удельная поверхность гладких сферических гранул определяет длительный срок службы катализатора (350-380 суток) даже при проведении процесса в достаточно неблагоприятных высокотемпературных условиях.

Также важным является фазовый состав катализатора. Наличие α, γ -модификаций оксида алюминия определяет кислотные свойства катализатора, что в свою очередь для высокотемпературных процессов очень важно. В частности, в процессе дегидрирования побочный продукт – кокс – дезактивирует поверхность катализатора, что обусловлено ведением процесса в области температур, благоприятных для образования полициклических ароматических соединений. Именно кислотные свойства катализатора наряду с подачей воды в реактор способствуют конверсии образовавшихся коксогенных соединений.

Так в работе [16] было рассмотрено получение платинового и биметаллических платиновых катализаторов с добавлением олова и германия (Pt, Pt-Sn и Pt-Ge катализаторы), нанесенных на алюмоцинковые шпинели $ZnAl_2O_4$ путем механохимического синтеза и соосаждения. Биметаллические катализаторы оказались более активными, чем монометаллические. Добавление олова в структуру катализатора влияет не только на его каталитические свойства, но и на дезактивацию и стабильность катализатора. Катализаторы Pt-Sn оказались более активными, чем Pt-Ge катализаторы, и, чем выше содержание олова в катализаторе, тем более активен

и стабилен катализатор. Кроме того, нанесенный на носитель путем механохимического синтеза катализатор Pt-Sn оказался более стабильным.

Авторами [17] были изучены каталитические свойства Pt, Pt-Sn и Pt-Ge катализаторов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\gamma\text{-A}$), нанесенном на сферы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\alpha\text{-A}$) путем погружения их в бемитный гель. Особенностью приготовленного таким способом носителя является также то, что в результате термической трансформации бемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ получается носитель с очень низкой кислотностью. Это позволяет избежать дополнительного введения в него добавок лития или другого щелочного металла. Каталитические характеристики Pt-Sn/ $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A}$ были лучше, чем у Pt-Ge катализаторов, что особенно заметно проявлялось при более высоких концентрациях олова.

В работе [18] рассмотрено приготовление Pt-Sn катализатора, нанесенного на углерод, покрытый оксидом алюминия, методом комплексной пропитки в вакууме. Также было рассмотрено исследование влияния добавления углерода, содержания платины и соотношения Sn/ Pt на активность, селективность и стабильность катализатора. Результаты исследований показали, что для обеспечения оптимальной конверсии дегидрирования, принимая во внимание хорошую селективность и стабильность, содержание углерода, платины и олова должно составлять 8,37; 0,5 и 3,0 % мас. соответственно.

В статье [19] был рассмотрен процесс дегидрирования на Pt-Sn/Mg-Al-O катализаторе. Катализатор был получен методом химического соосаждения. Сильные кислотные участки на поверхности носителя Al_2O_3 благоприятствуют образованию ароматических структур, и, соответственно, обеспечивают низкую селективность по целевым моноолефинам. Добавление магния в состав носителя способствует снижению удельной площади поверхности, увеличению объема и диаметра пор, снижению кислотности и замене сильных кислотных участков на более слабые. Таким образом, активность катализатора снижается, в то время как селективность и выход целевого продукта возрастает при

добавлении магния. Оптимальное соотношение Mg/Al в составе катализатора составило 1/3. Именно при этом соотношении обеспечивался максимальный выход целевого продукта.

Применяемые в промышленности катализаторы, такие как Pt-Sn-K-Mg/Al₂O₃ и Pt-Sn-Na-Co/Al₂O₃, обладают высокой каталитической активностью, селективностью и стабильностью [20]. Наиболее используемые в промышленности катализаторы Pt-Sn-K-Mg/Al₂O₃ [21] обеспечивают конверсию на уровне 11,6 % и высокую селективность по моноолефинам примерно 94,1 %. Такой катализатор имеет примерно следующий состав: Pt_{0,5}-Sn_{1,5}-K_{0,5}-Mg_{1,0}/γ-Al₂O₃ [22].

На этапах развития происходило совершенствование структуры катализатора дегидрирования высших парафинов. В настоящее время для процесса дегидрирования парафиновых углеводородов применяют платиновые катализаторы марок DEN (американской фирмы UOP), содержание платины в которых находится на уровне 0,56-0,92 % мас. [23].

1.2 Дезактивация катализаторов дегидрирования высших парафинов

Основными свойствами катализаторов являются активность, селективность и стабильность. Такие свойства как активность и селективность катализатора позволяют обеспечивать необходимую скорость и «качество» протекания каталитической реакции, а стабильность катализатора определяет устойчивость этих показателей в течение всего его срока службы. Снижение активности и селективности катализатора в ходе каталитического процесса приводит к его дезактивации. Термин «дезактивация» является обобщенным, он учитывает изменение свойств катализатора под действием различных явлений, таких как отравление, спекание, фазовые превращения, загрязнение, разрушение, закоксовывание и др.

Деактивация катализаторов в промышленной химии – проблема, требующая около 90 % инвестиций в области катализа и составляющая примерно 50 % всех научных исследований [24].

Для платиновых катализаторов в процессе дегидрирования углеводородов характерно постепенное снижение их активности, основной причиной которой является деактивация в результате образования кокса и, как следствие, блокировки активных центров [25].

Процесс образования кокса происходит по сложному механизму консекутивных реакций (поликонденсация, полимеризация и глубокое уплотнение с постоянным снижением содержания водорода в молекулах кокса). Одновременно с реакциями поликонденсации протекают реакции деструкции, когда параллельно образуются высокомолекулярные и низкомолекулярные компоненты.

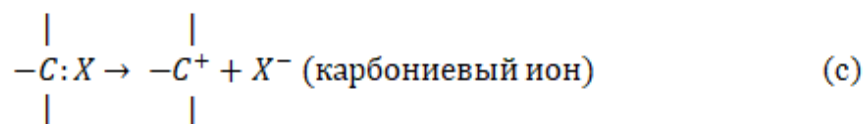
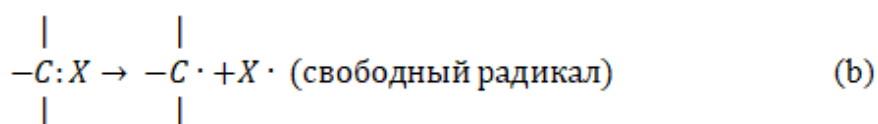
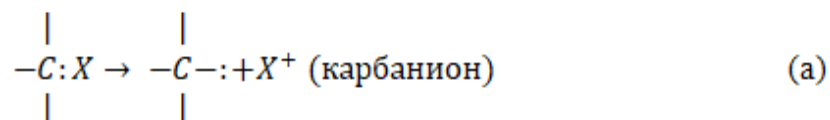
Образования кокса в процессе дегидрирования можно представить в виде следующей схемы:

***Парафины → Олефины → Высокомолекулярные олефины и нафтены →
→ Арены → Высокомолекулярные конденсированные углеводороды →
→ Асфальтеноподобные конденсированные системы → Карбоиды → Кокс***

Такая схема отражает только общий ход процесса. В действительности протекание реакций уплотнения возможно в пространстве и на поверхности катализатора. Также возможна адсорбция на поверхности катализатора продуктов из газовой фазы и десорбция продуктов с поверхности в газовую фазу.

Для определения механизма образования кокса необходимо иметь представления о протекающих элементарных реакциях. Поэтому важно изучить все реакции, представленные на схеме. Условно реакции можно разделить на две группы – реакции полимеризации и конденсации, а также реакции дегидрирования, дегидроциклизации, изомеризации и т.д.

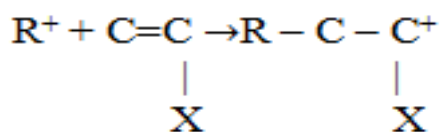
Для первой группы реакций рассмотрим механизмы их протекания [26]. При протекании реакций органических веществ в зависимости от того, удерживает ли атом углерода в месте реагирования два (а), один (b) или ни одного (с) электрона из образующей связь электронной пары, возможно образование трех типов промежуточных соединений (активных центров):



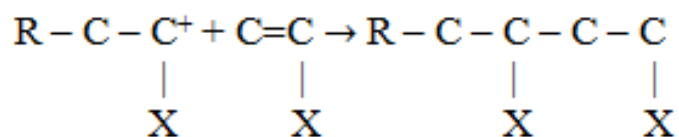
Для определения механизма реакции рассматриваются теория карбоний-ионов и радикальная теория.

Карбониевые ионы представляют собой полярные промежуточные соединения с трехвалентным углеродным атомом, содержащим только 3 пары электронов. Реакции полимеризации протекают по цепному механизму:

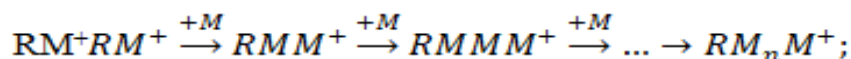
1. Лимитирующая стадия инициирования молекулы углеводорода и образование карбоний-иона:



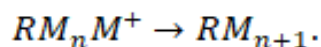
2. Рост цепи за счет присоединения мономера М к карбоний-иону:



по общей схеме

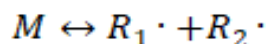


3. Обрыв цепи:



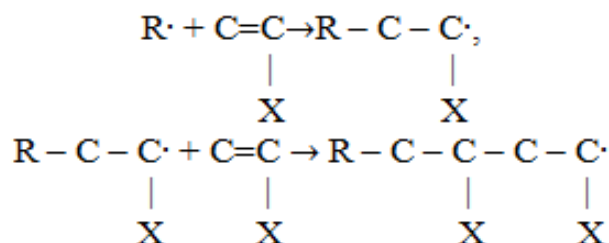
Согласно второй теории, радикалы представляют собой трехвалентные атомы углерода, для которых характерна повышенная реакционная способность и у которых имеется один неспаренный электрон. Реакции полимеризации протекают по радикально-цепному механизму:

1. Лимитирующая стадия инициирования молекулы углеводорода и образование первичного радикала (R[·]):

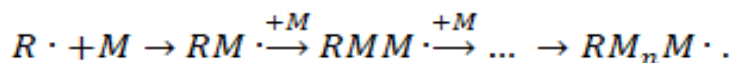


Для этого требуются большие значения энергий активации (свыше 100 кДж/моль).

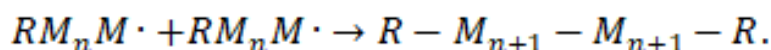
2. Рост цепи за счет присоединения мономера М к радикалу:



по общей схеме



3. Обрыв цепи:



Образование кокса возможно на трех типах активных центров катализатора – металлических, кислотных, радикалсодержащих. Кокс образуется на поверхности и в объеме катализатора, и основное его количество имеет рыхлую пористую структуру (аморфный кокс). Со временем и с ростом

температуры происходит постепенное уплотнение, содержание водорода снижается, глубина реакций поликонденсации увеличивается, и структура кокса становится графитизированной.

Для процесса коксообразования характерно множество различных механизмов. Однако для промышленных каталитических процессов важен не сам механизм образования кокса, а механизм его воздействия на активные центры катализатора (механизм дезактивации). Поэтому необходимо изучать кинетику изменения активности катализатора при его дезактивации коксогенными структурами [27].

Такое большое значение процесса дезактивации катализатора вызывает большой интерес к проблеме изучения кинетики и механизмов процессов дезактивации. Однако по оценке Дельмона [24] не более 20 % всех научных исследований посвящены проблемам дезактивации катализаторов. Это можно объяснить следующими трудностями, возникающими при выполнении экспериментальных и теоретических исследований явления дезактивации:

1. Процесс дезактивации происходит в результате одновременного протекания нескольких элементарных стадий, таких как отравление, старение, спекание, коксообразование и др., что усложняет интерпретацию результатов и выявление вклада каждой элементарной стадии.

2. Процесс дезактивации вызывает значительные изменения активной поверхности, исследования которых существующими методами невозможно. Для проведения исследований необходимо низкое давление, «чистая» газовая среда. Эти исследования являются довольно дорогими.

3. Реакции, приводящие к дезактивации катализатора, гораздо медленнее целевой реакции, поэтому для проведения исследований необходимо много времени. Также контролировать состояние поверхности катализатора невозможно без остановки процесса и выгрузки катализатора, что несомненно приводит к увеличению времени и затрат на исследование процесса дезактивации.

4. До сих пор до конца не изучены механизмы и кинетика процесса дезактивации катализаторов, что затрудняет интерпретацию результатов исследований и создание математических моделей, способных прогнозировать изменение активности катализаторов в процессе.

С каждым годом интерес к проблемам дезактивации катализаторов возрастает, о чем говорит множество статей, монографий и конференций на эту тему. Так за последние 15 лет количество научных исследований возросло примерно на 25-35 %. Также как и кинетика каталитических реакций, кинетика процессов дезактивации катализатора становится более сложной, опирается на физико-химические закономерности явления дезактивации и стадийные механизмы.

Кинетика процесса дезактивации хорошо изучена для явлений отравления, спекания и закоксовывания. Однако для большинства явлений дезактивации, которые оказывают значительное влияние на процесс дезактивации промышленных катализаторов, из-за своей сложности не существует еще достоверного математического описания. К таким явлениям можно отнести твердофазные превращения, происходящие в катализаторах (сегрегация фаз, фазовые превращения, реакции между фазами, медленная возгонка, растворение и др.) [28].

1.3 Восстановление активности катализаторов дегидрирования высших парафинов

Наиболее распространенным способом восстановления активности катализаторов является протекающая в три стадии регенерация – выжиг кокса, оксихлорирование и осернение. Таким образом, активный компонент катализатора подвергается последовательному освобождению от «блокирующих» его коксогенных структур, повторному диспергированию и стабилизации. При этом стадия оксихлорирования является обязательной, так

как позволяет восстановить дисперсность платины в исходное состояние. Повторное распределение активного металла по поверхности катализатора является ключевым моментом для восстановления свойств катализатора [29].

Так в работе [30] для восстановления активности катализаторов Pt-Sn / γ -Al₂O₃ были рассмотрены три различных процесса регенерации – продувка водородом, азотом и выжиг кокса. Было обнаружено, что катализатор, регенерированный в токе водорода, показал лучшую стабильность по сравнению с теми, которые были регенерированы продувкой азотом и выжигом кокса. Регенерация водородом или азотом приводила к незначительному изменению размера и структуры активного центра металла, сохраняя эффективную фазу Pt-Sn на поверхности катализатора. Кроме того, регенерация водородом не только удаляла аморфный кокс, но также изменяла свойства остаточного кокса путем его гидрирования, что приводило к более высокой подвижности кокса и, следовательно, к более высокой доступности активных центров металла. Регенерация азотом удаляла только лишь аморфные структуры кокса. Регенерация выжигом кокса вызывала тщательное удаление кокса с поверхности катализатора, однако такой катализатор проявлял слабую стабильность из-за агломерации металла, сегрегации фаз и полученной большой частицы Pt₃Sn на поверхности носителя.

Авторами [31] была изучена кинетика горения кокса на дезактивированных катализаторах дегидрирования парафинов методом термогравиметрии и дифференциальной термогравиметрии (TG-DTG). Количество и молярное отношение C/H кокса определяли с помощью термогравиметрического и элементарного анализа. Результаты показали, что образуется три типа кокса, молекулы которого расположены на металлических центрах (C1) и активных центрах носителя, окружающих (C2) и удаленных от металлических центров (C3) соответственно.

Образующийся на поверхности катализатора кокс может иметь аморфную или графитизированную структуру в зависимости от мольного

соотношения С/Н в его составе. Зная структуру образующегося кокса, можно будет подобрать оптимальные условия его конверсии. Если соотношение С/Н высоко (1,5-2), то кокс будет иметь графитизированную структуру и его окисление проводится при температурах около 700-1000 °С. Это позволит достичь максимальной степени восстановления активной поверхности. Однако такие высокие температуры приводят к спеканию нанодисперсных частиц платины и необратимой дезактивации катализатора. Такой катализатор невозможно применять в промышленном процессе. Кокс аморфной структуры (С/Н = 0,2-1) окисляется при 400-600 °С, сохраняя при этом структуру катализатора. Таким образом, контролируя и проводя в оптимальных условиях процесс регенерации, можно восстановить активную поверхность катализатора и продлить общий срок его службы, что соответственно повысит ресурсоэффективность всего производства в целом. Это актуально для процессов с дорогостоящими катализаторами, к которым относятся платиновые катализаторы процесса дегидрирования парафиновых углеводородов.

Результаты [22] показали, что повышение температуры во время сжигания кокса может эффективно контролироваться с содержанием кислорода в воздухе ниже 1 %. Температура горения должна быть выше 500 °С для сжигания всего кокса и ниже 650 °С, чтобы избежать спекания платины. В оптимальных условиях сжигание кокса приводит лишь к 92 %-ному восстановлению активности катализатора. Последующая модификация металлов-промоторов с добавлением 0,01 % мас. Pt может полностью восстанавливать каталитические характеристики до уровня свежего катализатора.

Восстановление активности катализатора возможно и в процессе его саморегенерации. Под «саморегенерацией» понимается совокупность элементарных стадий, позволяющих восстановить активные центры в течение самого каталитического процесса под действием компонентов сырьевой смеси, а не в отдельном периоде регенерации. Саморегенерация характерна для

многих каталитических процессов, протекающих с дезактивацией катализаторов. Так, например, для снижения интенсивности коксообразования некоторые процессы проводятся в избытке водяного пара или водорода. Это позволяет восстанавливать каталитические свойства активных центров и увеличивать межрегенерационный период катализаторов примерно в 100-110 раз. Таким образом, процесс дезактивации катализаторов можно рассматривать, в общем случае, как частично обратимый процесс.

Технологические условия и аппаратное оформление многих процессов полностью продиктованы дезактивацией.

В промышленных условиях процесс дегидрирования проводят при постепенном повышении температуры с 465 до 490 °С. При таких высоких температурах на катализаторе процесса протекают побочные реакции синтеза коксогенных веществ, которые адсорбируются на активные центры катализатора и снижают его активность. В связи с этим приходится поднимать температуру в реакторе для поддержания необходимой выработки целевого продукта [32, 33].

Процесс дегидрирования высших n-парафинов протекает в газовой фазе, поэтому давление оказывает прямое воздействие на эффективность процесса. В ходе реакции дегидрирования из одного моль вещества образуется два моль продукта, поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, увеличение давления в системе сместит химическое равновесие в сторону исходных компонентов и уменьшит выработку целевых. Однако давление в системе поддерживается на достаточно высоком уровне – порядка 0,19-0,20 МПа. Это обусловлено, прежде всего, тем, что поддержание такого давления в реакторе подавляет реакции коксообразования на катализаторе дегидрирования и продлевает его срок службы. Давление в реакторной системе поддерживается за счет подачи ВСГ [34].

Для подавления реакций коксообразования используют различные способы. В процессе дегидрирования в реакторную систему подают ВСГ для

торможения реакций коксообразования на поверхности катализатора [35]. Одним из важных параметров этих процессов – кратность циркуляции ВСГ или мольное соотношение водород/сырье.

Кратность циркуляции ВСГ – это отношение объема циркулирующего газа (приведенного к нормальным условиям) к объему сырья, проходящего через реактор в единицу времени ($\text{м}^3/\text{м}^3$ сырья) [33]. С увеличением кратности циркуляции растет парциальное давление паров водорода в реакторной системе. Увеличение парциального давления водорода снижает долю реакций коксообразования, в результате чего увеличивается срок службы катализатора [36].

Избыток водорода в реакторе способствует частичному гидрированию коксогенных структур, образующихся на поверхности катализатора. В результате сохранения удельной поверхности катализатора обеспечивается поддержание каталитической активности на относительно постоянном уровне, позволяя увеличить межрегенерационный период работы катализатора [35].

Кратность циркуляции ВСГ необходимо поддерживать на оптимальном уровне, так как низкая кратность циркуляции газа увеличивает коксообразование на катализаторе. Однако чрезмерное повышение кратности циркуляции ВСГ снижает глубину превращения, увеличивает нагрузку на компрессорное оборудование и расход топлива для подогрева газа в печах, тем самым снижая эффективность процессов и повышая эксплуатационные расходы на установке [37].

Процесс дегидрирования проводят при повышении температуры и примерно постоянном мольном соотношении водород/сырье. При таких условиях в реакторе будут возрастать скорости реакций коксообразования. Понизить интенсивность этих реакций и частично деструктурировать образовавшийся на поверхности катализатора кокс возможно подачей в реактор деминерализованной воды.

Еще одним способом уменьшения реакций коксообразования является подача водяного пара в реакторную систему. Водяной пар вступает в реакцию конверсии с коксогенными структурами, тем самым уменьшая концентрацию кокса на катализаторе. Такой способ снижения интенсивности реакций коксообразования используется в технологиях получения стирола, низших и высших олефинов [14].

Подача воды в реакционную зону усиливает кислотные свойства носителя – оксида алюминия. Кислотные свойства определяют частичную деструкцию кокса на катализаторе [36].

В процессе эксплуатации катализатора носитель теряет кислотные функции, о чем свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа свежего (КД-С) и отработавшего (КД-О) свой ресурс катализатора (табл. 1).

Таблица 1 – Фазовый состав катализатора дегидрирования, % мас.

Образец (структура решетки)	КД-С	КД-О
$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (гексагональная)	54,92	55,99
$MgAl_2O_4$ (кубическая)	12,12	15,73
Al_2O_3 (тригональная)	9,82	2,34
Al_2O_3 (гамма-тригональная)	0,30	0,10
SiO_2 (тетрагональная)	9,77	11,00
$MgSiO_3$ (призматическая)	13,07	14,83

Подача воды в реактор способствует поддержанию кислотных свойств катализатора, при этом подача воды в реактор регулируется определенным образом и имеет ограничения по верхнему пределу.

Необходимо поддерживать строго определенное значение влажности в реакторной системе. Недостаток влажности приведет к усиленному коксоотложению на катализаторе и уменьшению его срока службы. При этом избыток влажности в системе также нежелателен. Водяной пар способен адсорбироваться на катализатор и вносит кислотные центры, что приведет к усилению реакций крекинга и выхода легких газов [38].

Подача деминерализованной воды в реактор и мольное соотношение водород/сырье – это параметры, баланс которых позволит сохранить активность катализатора и обеспечить стабильную работу реактора.

Регулирование и оптимизация этих параметров позволит поддерживать активность катализатора. Однако такой способ борьбы с дезактивацией катализатора негативным образом влияет на конверсию сырья, при этом увеличивается выход побочных продуктов, а также эксплуатационные и экономические затраты.

Таким образом, стабильная работа катализатора и снижение скорости его дезактивации могут быть обеспечены постоянной подачей водорода и воды в реактор [39].

1.4 Постановка цели и задач исследования

Процесс дегидрирования парафиновых углеводородов является востребованным в нефтехимической промышленности. Наибольший интерес вызывает процесс дегидрирования именно высших парафиновых углеводородов. Данный процесс позволяет получить олефины нормального строения, которые далее, взаимодействуя с бензолом, на стадии алкилирования образуют ЛАБ, применяемые для производства синтетических моющих средств.

Процесс дегидрирования высших парафинов является многокомпонентным и нестационарным (состав сырья и технологические условия процесса постоянно меняются), что отрицательно сказывается на каталитических свойствах катализатора, тем самым вызывая его дезактивацию блокировкой активных центров коксогенными структурами. Восстановление активности и селективности катализатора в процессе регенерации очень сложный и длительный процесс, требующий выгрузку катализатора и, следовательно, остановку производства в целом. Поэтому для сохранения ресурса дорогостоящего платинового катализатора в течение сырьевого цикла

возникает необходимость в исследовании влияния технологических условий процесса и состава катализатора на эффективность процесса, а именно выход олефинов и содержание кокса на поверхности катализатора, длительность межрегенерационного периода.

Таким образом, цель данного исследования заключается в оптимизации режима работы установки путем подбора оптимального режима подачи воды с целью сбережения ресурса платинового катализатора и повышения эффективности процесса.

Для достижения заданной цели необходимо решить следующие основные задачи:

1. Провести сравнительный анализ основных показателей сырьевых циклов работы катализатора.

2. Установить основные закономерности влияния технологических параметров процесса на процесс образования кокса и его структуру, а именно соотношение Н/С в молекуле кокса.

3. Установить основные закономерности влияния состава катализаторов на процесс образования кокса и его структуру (соотношение Н/С).

4. Провести анализ результатов термогравиметрического анализа образцов катализаторов.

5. Определить отношение Н/С в молекулах кокса, образовавшихся на поверхности катализаторов, и их пространственную структуру.

6. Произвести термодинамическую оценку вероятности реакции окисления этих структур водой.

7. С помощью КМС произвести расчеты для получения оптимальной подачи воды для окисления различных структур кокса.

2 Объект и методы исследования

2.1 Объект исследования

Объектом исследования является промышленная установка получения олефинов. На установке совмещены два процесса – процесс дегидрирования парафиновых углеводородов (Rasol-процесс) и последующее гидрирование образовавшихся в результате дегидрирования ди- и триолефинов (Define-процесс). Сырьем установки является узкая фракция нормальных парафиновых углеводородов C_9-C_{14} . В составе сырья возможно наличие ЛАБ, циркулирующих вместе с непрореагировавшим сырьем с установки алкилирования (табл. 2).

Таблица 2 – Состав сырья процесса дегидрирования

Компонент	Содержание, % мас.
н-парафин C_9H_{20}	0,01-0,03
н-парафин $C_{10}H_{22}$	13,0-16,0
н-парафин $C_{11}H_{24}$	25,0-28,0
н-парафин $C_{12}H_{26}$	29,0-33,0
н-парафин $C_{13}H_{28}$	22,0-25,0
н-парафин $C_{14}H_{30}$	0,29-0,47
и-парафины	1,80-2,50
Циркулирующие ЛАБ	0,70-1,50

Для процесса дегидрирования используется платиносодержащий катализатор (содержание платины примерно 0,87-0,91 % мас.), позволяющий получать выработку олефинов на уровне 9,0-9,5 % мас.

Продуктом процесса являются олефины нормального строения, используемые в производстве ЛАБ, которые, в свою очередь, нашли применение в производстве ПАВ. Побочными продуктами процесса являются диолефины, газы крекинга и кокс.

Технологическая схема установки получения олефинов представлена на рисунке 1 [36].

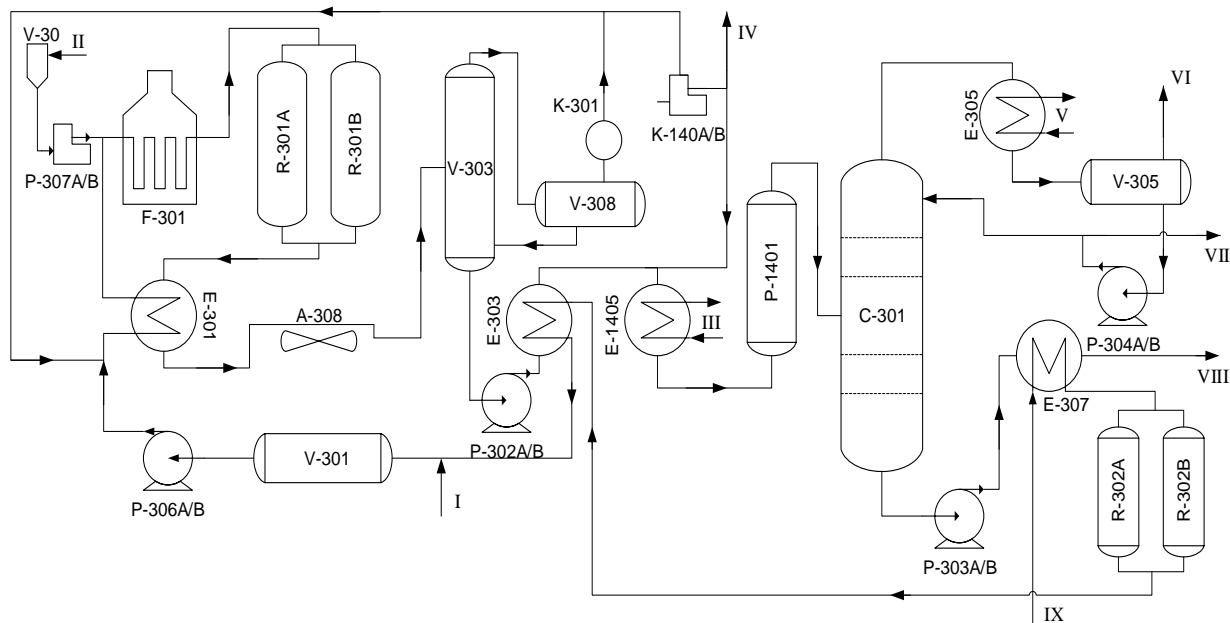


Рисунок 1 – Технологическая схема установки получения олефинов
I – парафины; II – вода; III, V – хладагент; IV, VI – отдувочные газы; VII – УВ-газы; VIII – олефины; IX – парафины с установки алкилирования; V-307 – резервуар с водой; V-301 – резервуар с парафинами; V-303, V-305, V-308 – сепараторы; P-307A/B – дозатор; P-302A/B, P-303A/B, P-304A/B, P-306A/B – насосы; F-301 – печь; R-301A/B – реакторы дегидрирования; P-1401 – реактор гидрирования; E-301, A-308, E-303, E-1401, E-305, E-307 – теплообменники; R-302A/B – адсорберы; K-301, K-140A/B – фильтры; C-301 – отпарная колонна.

Сырье (парафины) смешивается с рециркулирующими непрореагировавшими парафинами с блока алкилирования, предварительно очищенными от фторидов в адсорберах R-302A/B, и поступает в емкость V-301. Далее сырье из емкости смешивается с рециркулирующим ВСГ и направляется в теплообменник E-301, где нагревается продуктами процесса до температуры не более 420 °С, и в печь F-301. Нагретая газо-сырьевая смесь (460-510 °С) поступает в реактор R-301A/B, где происходит дегидрирование линейных парафинов. Реакторы работают поочередно до потери активности катализатора. После этого газо-продуктовая смесь направляется для охлаждения в теплообменник E-301 (до температуры 152 °С и ниже) и в воздушный холодильник А-301 (до температуры 49 °С и ниже). Охлажденная продуктовая смесь направляется в сепаратор V-303, где происходит отделение ВСГ от жидкой фазы – смеси n-парафинов, олефинов и диолефинов.

Процесс дегидрирования сильно зависит от температуры, так как при высоких температурах становится термодинамически возможным отщепление молекулы водорода от углеводородной молекулы. При низких температурах (менее 465°C) выход целевого продукта слишком мал (не более 7,5 % мас.), а при более высоких температурах (выше 490°C) наблюдается быстрая дезактивация катализатора (ускорение реакций коксообразования). Поэтому процесс проводят в узком температурном интервале 470-490 °С.

Основные технологические условия установки получения олефинов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Технологические условия процесса дегидрирования

Параметр	Единицы измерения	Диапазон значений
Температура	°С	470 – 490
Давление	МПа	0,17 – 0,22
Расход парафинов	м ³ /ч	65 – 85
Расход ВСГ	нм ³ /ч	50000 – 65000
Мольное соотношение водород/сырье	–	6/1 – 8/1
Расход воды в реактор	л/ч	4,0 – 16,0

Проведение процесса при оптимальных условиях обеспечивает не только повышение производительности реактора, но и позволяет сохранить ресурс платинового катализатора.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Термогравиметрический анализ

Термические методы исследования наиболее широко применяются при анализе закоксованных катализаторов, так как они являются простыми в исполнении и не требуют какой-либо специальной подготовки исследуемого образца к анализу.

Одним из методов термического анализа является ТГА, при котором регистрируется изменение массы твердого образца в зависимости от

температуры. Результатом анализа являются термогравиметрические кривые, отражающие зависимости массы образца (или потери массы образца) от температуры. Кривая потери массы от температуры (рис. 2) имеет вид плато, горизонтальный участок который отражает устойчивость образца в данном температурном интервале и отсутствии химических превращений, а вертикальный участок – химическое разложение образца.

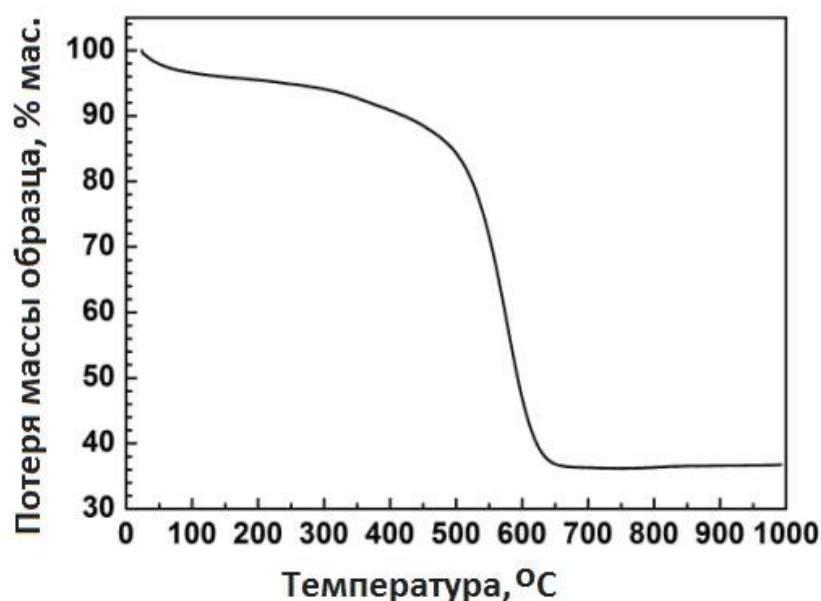


Рисунок 2 – Кривая термогравиметрического анализа

При синхронном ТГА-ДТА/ДСК анализе одновременно измеряется изменение теплового потока и массы образца как функции от температуры. Такой синхронный анализ позволяет увеличить не только производительность измерений, но и позволяет упростить интерпретацию результатов, благодаря возможности отделения эндо- и экзотермических процессов, не сопровождающихся изменением массы (фазовые переходы) от тех, при которых происходит изменение массы (дегидратация) [40].

2.2.2 Метод математического моделирования

Начиная с 1960-х годов, огромное развитие в мире получило математическое моделирование каталитических реакторных систем. Математическое моделирование позволило решить проблему

масштабирования, которая возникала при ранее применявшемся экспериментальном подходе к исследованию каталитических реакторов (проведение экспериментов различного масштаба).

Корректное моделирование, учитывающее все факторы процесса и их взаимосвязи, является очень сложным и трудоемким процессом, даже иногда и невозможным. Поэтому необходимо разрабатывать более упрощенные модели, обеспечивающие приемлемую трудоемкость, но при этом имеющие ограниченный уровень достоверности результатов. Таким образом, невозможно полностью отказаться от этапа пилотных и опытно-промышленных экспериментов при масштабировании.

Сочетание эксперимента и моделирования было учтено в стратифицированном подходе при разработке новых каталитических реакторных систем, предложенном членом-корреспондентом РАН М.Г. Слинко [41].

Математические модели каталитических систем позволяют дать количественное или формализованное описание в виде системы уравнений, предающих действие каждого блока технологической схемы.

Математическая модель имеет следующую форму записи, учитывающую описание протекающих в аппарате процессов и технологических связей между аппаратами:

$$\bar{y}_k = F_k(\bar{x}_k, \bar{u}_k, \bar{z}_k) \quad (1)$$

$$\bar{x}_k = L_{k-l}(\bar{y}_l), \quad (2)$$

где \bar{x}_k и \bar{y}_k – вектор входных и выходных параметров;

\bar{u}_k – вектор управляющих параметров;

\bar{z}_k – вектор конструктивных параметров;

F_k – некоторая функция;

L_{k-l} – параметр, характеризующий связь между аппаратами (равен единице, если связь между аппаратами k и l существует, и равен нулю, если нет).

Вид математического описания определяется уровнем сложности математической модели. Для многокомпонентных процессов принято производить агрегирование компонентов по технологическим или химическим признакам.

Системы алгебраических или дифференциальных уравнений математических моделей решаются с помощью компьютерных методов, выбор которого зависит от необходимой точности результатов. На основании выбранного метода составляется алгоритм компьютерной программы.

Разработанная математическая модель должна быть обязательно подвергнута проверке на адекватность, так как она является лишь некоторой формализацией реального процесса.

Адекватность модели можно оценить методом наименьших квадратов, а также определением среднеквадратичного отклонения полученных значений параметров от экспериментальных. Также для оценки адекватности можно использовать специальные критерии адекватности, такие как критерий Фишера и др. [42].

Так для исследования процесса дегидрирования применяется ранее разработанная компьютерная моделирующая система PDA (Приложение А).

5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

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

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

5.1 Предпроектный анализ

5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для того чтобы оценить потенциальных пользователей результатов исследования, необходимо провести анализ целевого рынка и его сегментирование по наиболее существенным признакам. В данной работе результатом исследования является модернизация компьютерной моделирующей системы, способной выдавать рекомендации по оптимальному режиму подачи воды в реактор дегидрирования, необходимой для сохранения ресурса платинового катализатора. Данная система может быть использована как программный продукт на предприятиях нефтехимической отрасли,

обучающая программа в образовательных учреждениях, а также может быть инструментом для выполнения индивидуальных расчетов для предприятий-заказчиков. Поэтому необходимо составить карту сегментирования целевого рынка (рис. 23) по продажам компьютерных моделирующих систем (КМС).

		Продажа программного продукта	Оказание услуг по исследованию и оптимизации процесса	Продажа электронного тренажера
Потребитель	Крупные НПЗ			
	Средние НПЗ			
	Малые НПЗ			
	Проектные институты			
	Образовательные учреждения			

Рисунок 23 – Карта сегментирования рынка услуг по применению КМС

 Aspen Technology, Inc., г. Кэмбридж
  Schneider Electric, г. Рюэй-Мальмезон
  Schlumberger, г. Москва

Для составления данной карты было взято три фирмы, которые находятся в числе крупнейших по разработке симуляторов подготовительных и перерабатывающих процессов в нефтехимии. Как показано на карте, данные компании в основном занимаются разработкой и продажей своего программного обеспечения (ПО) для крупных предприятий, образовательных учреждений и проектных институтов. Исследованием процессов и их мониторингом занимаются технологи на производстве с применением данного ПО или проектные институты при предприятиях, сами фирмы оптимизацией практически не занимаются.

Исходя из всего этого, можно сделать вывод, что наиболее перспективными на рынке КМС являются направления создания доступных по цене моделирующих систем, имеющих функции мониторинга и оптимизации действующих производств, в частности, процесса дегидрирования высших парафинов, а также возможность проведения прогнозирующих расчетов для

действующих и строящихся производств. Такие системы могут быть применены как в качестве полноценных симуляторов, так и в качестве упрощенных тренажеров в образовательных целях.

5.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки, ее перспективности, и определить направления для ее будущего повышения. Данный анализ будет проводиться с применением оценочной карты, представленной в приложение В (табл. В.1). Такая карта позволяет взглянуть на проект с разных сторон и оценить его экономическую эффективность в перспективе применения на крупном предприятии. Для сравнения были приняты две конкурирующие разработки – компьютерные симуляторы технологических процессов Aspen HYSYS и Gibbs.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum V_i \cdot B_i, \quad (9)$$

где K – конкурентоспособность инженерного решения или конкурента;

V_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

Модернизируемая модель является потенциально конкурентоспособной, так как имеет ряд преимуществ. Во-первых, такая модель обладает чувствительностью к составу перерабатываемого сырья. Во-вторых, модель имеет способность прогнозирования работы промышленных установок в динамическом режиме с учетом дезактивации катализатора и оптимизации параметров с целью продления срока службы платинового катализатора, что является важной частью капитальных затрат предприятия. В-третьих, модель обладает достаточно простым и удобным

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

5.1.3 Диаграмма Исикавы

Основной проблемой, возникающей при разработке и модернизации математических моделей действующего промышленного процесса, может быть неадекватность этой модели, т.е. несоответствие экспериментальным данным с установки. В соответствии с приемом 6М, на диаграмме были указаны причинно-следственные связи по категориям персонала, метода, материалов, среды, материалам, измерениям (рис. 24) [45].

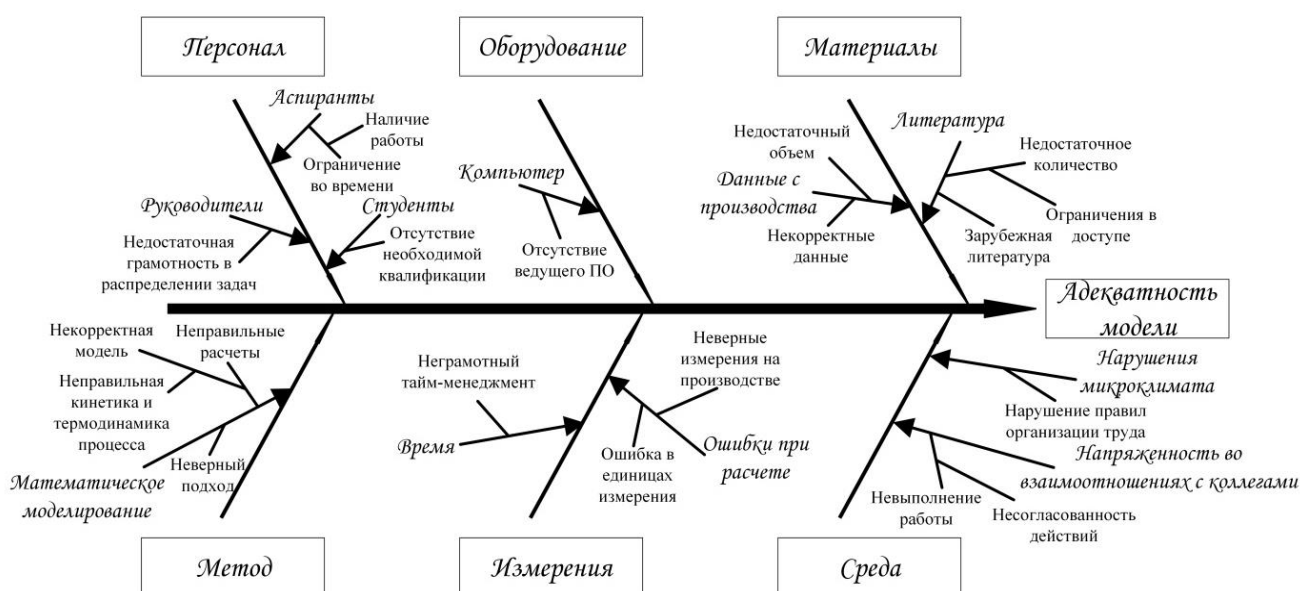


Рисунок 24 – Диаграмма Исикавы для математической модели процесса дегидрирования

5.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Наиболее сложным этапом в создании инновации является введение результатов научно-технических разработок на рынок, или так называемая коммерциализация. Чтобы понять, насколько исследуемый проект готов к коммерциализации, необходимо оценить степень проработанности проекта (прил. В, табл. В.2).

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

Оценка готовности проекта к коммерциализации определяется, исходя из суммы баллов по каждому направлению. Так значение степени проработанности научного проекта составило 52, что говорит о перспективности проекта, выше среднего. Для повышения уровня перспективности проекта и его коммерциализации необходимы следующие меры:

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

5.1.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Владение интеллектуальной собственностью непосредственно влияет на развитие внутренней экономики страны, так как оно обеспечивает доступ к новшествам крупным предприятиям, тем самым стимулируя применение в

производственной сфере усовершенствованных технических решений. Эффективной конкуренции на рынке новейших мировых технологий можно достичь за счет защиты интеллектуальной собственности патентами.

Для успешной коммерциализации модернизированной моделирующей системы для ЭВМ можно применить следующие методы:

1. *Инжиниринг* или *заключение коммерческого договора* с производством, на котором имеется действующая установка получения олефинов. По данному договору заказчик (в лице производства) предоставляет имеющиеся данные по мониторингу установки и работе катализатора, а консультант (в лице научной группы исследователей) предоставляет услуги моделирования, оптимизации и прогнозирования установки. Таким образом, продукт доводится до рыночной формы совместно двумя сторонами и внедряется в производство, а в дальнейшем и на рынок. Так как университет, где проводятся исследования, тесно сотрудничает с предприятием, где налажено производство с помощью данной установки, такой подход наиболее вероятен.

2. *Торговля патентными лицензиями*. Такая форма коммерциализации является достаточно широко распространенной. Объектом купли-продажи является программа для ЭВМ. По такому договору право на торговлю лицензией передается лицензиату на определенный срок (5-7 лет), при этом лицензиат обеспечивает гарантии в освоении лицензионного продукта, малые технические и коммерческие риски, постоянный доход (роялти). А лицензиар получает прибыль без капитальных вложений, сокращает сроки окупаемости затрат на исследования, упрощает процедуру выхода на рынок. Данный продукт удовлетворяет всем необходимым критериям, предъявляемым к продаже по лицензиям: уникальность, небольшой объем инвестиций, наличие налаженного производства, предложение программного обеспечения и др. [46].

5.2 Инициация проекта

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

Устав проекта документирует бизнес-потребности, текущее понимание потребностей заказчика проекта, а также новый продукт, услугу или результат, который планируется создать [45].

5.2.1 Цели и результат проекта

Основные заинтересованные стороны проекта представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Заинтересованные стороны проекта

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

В таблице 15 представлены основные цели проекта и ожидаемые результаты.

Таблица 15 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	1. Определение соотношения Н/С в молекулах кокса. 2. Модернизация компьютерной моделирующей системы установки получения олефинов. 3. Расчет оптимального режима подачи воды в реактор дегидрирования.
----------------------	---

Продолжение таблицы 15

Ожидаемые результаты проекта:	1. Возможность оптимизации и прогнозирования промышленной установки получения олефинов. 2. Продление срока службы катализатора, повышение выхода продукции требуемого качества.
Критерии приемки результата проекта:	Адекватность модернизированной модели должна составлять не менее 95%
Требования к результату проекта:	Требования
	Оценка адекватности модели должна показать, что абсолютная погрешность расчетов не превышает 5%
	Моделирующая система должна производить расчеты оптимальных параметров процесса с целью получения максимального выхода продукта требуемого качества
	Моделирующая система должна оценивать степень дезактивации катализатора с целью подбора оптимальных параметров и сохранения срока его службы

5.2.2 Организационная структура проекта

В таблице 16 представлены участники данного проекта и функции, которые они выполняют.

Таблица 16 – Рабочая группа проекта

ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час
Иванчина Э.Д., ТПУ, профессор ОХИ	Руководитель проекта	Координирует деятельность участников проекта	15
Францина Е.В., ТПУ, научный сотрудник ОХИ	Руководитель проекта	Координирует деятельность участников, выполняет отдельные работы	15
Белинская Н.С., ТПУ, доцент ОХИ	Руководитель проекта	Координирует деятельность участников, выполняет отдельные работы	21
Фефелова К.О., ТПУ, магистрант	Исполнитель по проекту	Выполняет отдельные работы по проекту	120
Итого:			171

5.2.3 Ограничения и допущения проекта

В таблице 17 указаны основные действующие ограничения данного проекта по бюджету, срокам и т.д.

Таблица 17 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
Бюджет проекта	1 882 614,7
Источник финансирования	ТПУ
Сроки проекта	март-июнь 2018
Дата утверждения плана управления проектом	12.03.2018
Дата завершения проекта	04.06.2018

5.3 Планирование управления научно-техническим проектом

5.3.1 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта (рис. 25).



Рисунок 25 – Иерархическая структура работ по проекту

5.3.2 Контрольные события проекта

Основные контрольные события разрабатываемого исследовательского проекта и их сроки представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Контрольные события проекта

Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
Получение задания и составления плана работ	12.03.2018-17.03.2018	Отчет о плане работы
Изучение теоретических материалов	18.03.2018-27.03.2018	Отчет
Работа с литературой	28.03.2018-31.03.2018	Литературный обзор
Ознакомление с экспериментальными данными	01.04.2018-15.05.2018	Отчет
Обработка и обсуждение результатов	16.05.2018-20.05.2018	Отчет
Выполнение экономической и экологической оценки проекта	21.05.2018-30.05.2018	Пояснительная записка
Оформление отчета и разработка презентационного материала	31.05.2018-06.06.2018	Презентация, раздаточный материал

5.3.3 План проекта

Линейный график проекта представлен в таблице 19.

Таблица 19 – Календарный план проекта

Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
Составление и утверждения технического задания	3	12.03.18	14.03.18	Белинская Н.С.
Постановка задачи исследования	3	15.03.18	17.03.18	Фефелова К.О.
Литературный обзор	14	18.03.18	31.03.18	Фефелова К.О.
Экспериментальная часть	45	01.04.18	15.05.18	Фефелова К.О.
Обсуждение результатов и оценка эффективности проведенных исследований	5	16.05.18	20.05.18	Иванчина Э.Д., Белинская Н.С., Францина Е.В., Фефелова К.О.
Анализ экологичности и экономичности проведенных исследований	10	21.05.18	30.05.18	Фефелова К.О.
Оформление пояснительной записки и презентации	7	31.05.18	06.06.18	Фефелова К.О.

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), 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.

На основе таблице 19 был построен календарный план-график (прил. В, табл. В.3) по длительности исполнения работ в рамках научно-исследовательского проекта с разбивкой по месяцам за период времени дипломирования.

5.3.4 Бюджет научного исследования

При формировании бюджета научного исследования происходит его группирование по статьям (табл. 20-21).

Таблица 20 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Марка	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Электроэнергия	-	75 кВт	2,1	160
Блокнот	-	3 шт.	40	120
Ручка	Pilot	3 шт.	50	150
Картридж для принтера (ч/б)	Advantage Black	2 шт.	1090	2180
Картридж для принтера (цв)	Advantage Tri-Colour	1 шт.	890	890
Бумага	SvetoCopy, A4	1 шт.	300	300
Всего за материалы			3800	
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)			190	
Итого по статье			3890	

Таблица 21 – Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, руб.	Общая стоимость оборудования, руб.
ПО Microsoft Office	1	5979	5979
ПО Borland Delphi	1	46000	46000
Итого:			51979

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

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп} \quad (10)$$

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

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

В свою очередь основная заработная плата определяется как

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб} \quad (11)$$

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

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

Средняя заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_{м} \cdot M}{F_{д}} \quad (12)$$

где $Z_{м}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года (при 24 днях $M = 11,2$ мес., при 48 днях $M = 10,4$ мес.);

$F_{д}$ – действительный годовой фонд рабочего времени персонала, раб.дн. (табл. 22).

Таблица 22 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководители	Магистрант
Календарное число дней	84	84
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	24	24
- праздничные дни	4	4
Потери рабочего времени		
- отпуск	14	-
- невыходы по болезни	2	1
Действительный годовой фонд рабочего времени	40	55

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{м} = Z_{б} \cdot (k_{пр} + k_{д}) \cdot k_{р} \quad (13)$$

где Z_6 – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – приемлемый коэффициент;

k_d – коэффициент доплат и надбавок;

k_p – районный коэффициент.

Размер заработной платы научных сотрудников НИ ТПУ определяется в соответствии с Приказом об оплате труда профессорско-преподавательского состава, надбавок и районного коэффициента (табл. 23).

Таблица 23 – Расчет основной заработной платы

Исполнитель	Z_6 , руб.	k_p	Z_m , руб.	$Z_{дн}$, руб.	$T_{раб}$, раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель 1	36 800	1,3	47 840	12 438,4	40	497 536
Руководитель 2	26 300	1,3	34 190	8 889,4	40	355 576
Руководитель 3	26 300	1,3	34 190	8 889,4	40	355 576
Магистрант	1600	1,3	2 080	393,3	55	21 631,5

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

$$Z_{доп} = Z_{осн} \cdot k_{доп} \quad (14)$$

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

Таблица 24 – Заработная плата исполнителей НИИ

Заработная плата	Руководитель (3 человека)	Магистрант
Основная зарплата, руб.	1 208 688	21 631,5
Дополнительная зарплата, руб.	145 042,6	2 595,8
Итого по статье $C_{зп}$, руб.	1 353 730,6	24 227,3

В соответствии с №212-ФЗ от 24.07.2009 (34 ст. Налогового Кодекса РФ с 04.05.2017) сумма отчислений в Пенсионный Фонд, медицинское и социальное страхование составляет 30% от размера заработной платы. Для образовательных и научных учреждений данная ставка является пониженной и

составляет 27,1%. С учетом того, что со стипендии магистрантов данная сумма не взимается, сумма данного налога составит 366 861 руб.

Сумма расходов на научные и производственные командировки составляет 10% от суммы основной и дополнительной заработной платы всего персонала, занятого на выполнении проекта. Эта сумма составит 137 795,8 руб.

Далее по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НТИ (табл. 25).

Таблица 25 – Группировка затрат проекта по статьям

Затраты по статьям, руб.:						
Сырье, материалы, покупные изделия и п/ф	Специальное оборудование	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Научные и производственные командировки	Итого плановая себестоимость
3 890	51 979	1 230 319,5	147 638,4	366 861	137 795,8	1 882 614,7

Таким образом, бюджет научного исследования с учетом всех приведенных пунктов составит 1 882 614,7 руб.

5.3.5 Организационная структура проекта

Для проводимого исследования характерна следующая проектная организационная структура (рис. 26):



Рисунок 26 – Организационная структура проекта

5.3.6 Матрица ответственности

Матрица ответственности формируется с целью распределения задач между участниками проектам (табл. 26).

Степень участия в проекте может характеризоваться следующим образом:

1. *Ответственный (О)* – лицо, отвечающее за реализацию этапа проекта и контролирующее его ход.

2. *Исполнитель (И)* – лицо (лица), выполняющие работы в рамках этапа проекта.

3. *Утверждающее лицо (У)* – лицо, осуществляющее утверждение результатов этапа проекта (если этап предусматривает утверждение).

4. *Согласующее лицо (С)* – лицо, осуществляющее анализ результатов проекта и участвующее в принятии решения о соответствии результатов этапа требованиям.

Таблица 26 – Матрица ответственности

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

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

5.4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования

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

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{ri}}{\Phi_{\text{max}}} \quad (15)$$

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.

Данный научный проект может быть выполнен в нескольких вариантах. Бюджет одного аналога проекта может быть увеличен за счет применения более совершенного программного обеспечения и объектно-ориентированного языка программирования. Например, использование программного языка C++ вместо Delphi 7. Тогда бюджет проекта составит 1 934 640,3 руб.

Бюджет второго варианта исполнения проекта можно уменьшить за счет сокращения количества участников проекта. Таким образом, бюджет проекта снизится до 1 590 110,8 руб.

Рассчитаем интегральные финансовые показатели для различных вариантов исполнения проекта:

$$I_{\text{финр}}^p = \frac{1\,882\,614,7}{1\,934\,640,3} = 0,97 \quad (16)$$

$$I_{\text{финр}}^{a1} = \frac{1\,934\,640,3}{1\,934\,640,3} = 1,00 \quad (17)$$

$$I_{\text{финр}}^{a2} = \frac{1\,590\,110,8}{1\,934\,640,3} = 0,82 \quad (18)$$

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

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

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i \cdot b_i^a, I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i \cdot b_i^p \quad (19)$$

где I_m^a, I_m^p – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;

a_i – весовой коэффициент i -го параметра;

b_i^a, b_i^p – балльная оценка i -го параметра для аналога и разработки,

устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

$$I_p^p = 0,25 \cdot 5 + 0,15 \cdot 4 + 0,10 \cdot 4 + 0,20 \cdot 4 + 0,20 \cdot 4 + 0,10 \cdot 5 = 4,25 \quad (20)$$

$$I_p^{a1} = 0,25 \cdot 5 + 0,15 \cdot 5 + 0,10 \cdot 5 + 0,20 \cdot 5 + 0,20 \cdot 5 + 0,10 \cdot 5 = 5,00 \quad (21)$$

$$I_p^{a2} = 0,25 \cdot 4 + 0,15 \cdot 4 + 0,10 \cdot 3 + 0,20 \cdot 4 + 0,20 \cdot 3 + 0,10 \cdot 5 = 3,80 \quad (22)$$

Результаты расчета интегрального показателя ресурсоэффективности представлены в таблице 27.

Таблица 27 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования / Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Соответствие предъявляемым заказчиками требованиям к продукту	0,25	5	5	4
2. Конкурентоспособность	0,15	4	5	4
3. Повышение навыков у обслуживающего персонала	0,1	4	5	3
4. Адекватность разработки	0,20	4	5	4
5. Возможность прогнозирования	0,20	4	5	3
6. Себестоимость продукта	0,1	5	5	5
ИТОГО	1	26	30	23

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

$$I_{эф}^p = \frac{I_p^p}{I_{финр}^p}; I_{эф}^a = \frac{I_p^a}{I_{финр}^a} \quad (23)$$

Тогда

$$I_{\text{эф}}^p = \frac{4,25}{0,97} = 4,38 \quad (24)$$

$$I_{\text{эф}}^{a1} = \frac{5,00}{1,00} = 5,00 \quad (25)$$

$$I_{\text{эф}}^{a2} = \frac{3,80}{0,82} = 4,63 \quad (26)$$

Сравнительная эффективность проекта определяется по формулам:

$$\mathcal{E}_{\text{ср1}} = \frac{I_{\text{эф}}^p}{I_{\text{эф}}^{a1}} = \frac{4,38}{5,00} = 0,88 \quad (27)$$

$$\mathcal{E}_{\text{ср1}} = \frac{I_{\text{эф}}^p}{I_{\text{эф}}^{a2}} = \frac{4,38}{4,63} = 0,95 \quad (28)$$

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять и выбрать более эффективный вариант решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности (табл. 28).

Таблица 28 – Сравнительная эффективность разработки

Показатели	Аналог 1	Разработка	Аналог 2
Интегральный финансовый показатель разработки	1,00	0,97	0,82
Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	5,00	4,25	3,80
Интегральный показатель эффективности	5,00	4,38	4,63
Сравнительная эффективность вариантов исполнения	0,88		0,95

Таким образом, наиболее эффективным вариантом решения поставленной задачи в диссертации является второй вариант, то есть необходимо применение более совершенных методов программирования и использования более нового программного обеспечения [45].

6 Социальная ответственность

6.1 Характеристика вредных и опасных факторов рабочей зоны

Рабочее место для выполнения экспериментальной части магистерской диссертации представляет собой компьютерный класс корпуса Национального исследовательского Томского политехнического университета.

При работе на персональном компьютере (ПК), согласно [47], вредными и опасными производственными факторами являются:

- неудовлетворительные микроклиматические условия на рабочем месте;
- шум в помещении;
- недостаточная освещенность на рабочем месте;
- повышенная нагрузка на зрение;
- напряжение внимания и интеллектуальные нагрузки;
- длительная статическая нагрузка и монотонность труда;
- электромагнитное излучение монитора;
- электростатический заряд на экране монитора;
- возможность поражения электрическим током.

Проанализируем основные факторы рабочей зоны на предмет выявления их вредных проявлений.

Микроклиматические условия

Влияние на человека неблагоприятных метеорологических условий в течение длительного времени в резкой форме ухудшают его состояние здоровья, снижают продуктивность и приводят к болезням. Повышенная температура воздуха приводит к скорой утомляемости служащего, также приводит к перегреву организма, тепловому удару. Пониженная температура окружающей среды работника может вызвать охлаждение организма, вызвать простуду или обморожение [48].

Влажность воздуха сильно воздействует на терморегуляцию организма человека. Повышенная влажность и повышенная температура воздуха приводит

к перегреванию организма, а при пониженной температуре повышенная влажность увеличивает теплопередачу с поверхности кожи, что приводит к переохлаждению организма. Пониженная влажность способствует пересыханию слизистых оболочек служащего.

Выполняемая работа относится к категории Ia по тяжести выполняемых работ, производится сидя и сопровождается незначительным физическим напряжением. Для данной категории работ определены оптимальные и допустимые границы основных параметров микроклимата, которые приведены в таблицах 29-30 [49, 50].

Таблица 29 – Оптимальные параметры микроклимата на рабочем месте

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

Таблица 30 – Допустимые параметры микроклимата на рабочем месте

Период года	Категория работ	Температура воздуха, °С		Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, ф%	Скорость движения воздуха, не более	
		1	2			1	2
Холодный	Ia	20,0-21,9	24,1-25,0	19,0-26,0	15-75	0,1	0,1
Теплый	Ia	21,0-22,9	25,1-28,0	20,0-29,0	15-75	0,1	0,2

Ориентируясь на оптимальные и допустимые показатели микроклимата на рабочих местах [51], можно сделать вывод о том, что метеоусловия являются оптимальными, то есть гарантируют поддержание нормального функционального и теплового состояния организма без напряжения реакции терморегуляции и производят условия для повышенной степени работоспособности.

Ионный состав воздуха должен содержать следующее количество отрицательных и положительных аэроионов: минимально необходимый уровень 600 и 400 ионов в 1 см³ воздуха; оптимальный уровень 3000-5000 и

1500-3000 ионов в 1 см³ воздуха; максимально допустимый – 50000 ионов в 1 см³ воздуха [52].

Характерные требования к помещениям, где используются компьютеры:

- площадь на одно рабочее место должна быть не менее 6 м², а объем – не менее 20 м³;

- не допускается расположение рабочих мест в подвальных помещениях.

В помещениях с компьютерами ежедневно проводится влажная уборка. До и после работы за компьютером помещение проветривается в течение 5-10 минут, желательны частые перерывы во время работы [47].

Электромагнитные излучения

В кабинете имеется два источника электромагнитного излучения – монитор и системный блок.

Электромагнитные излучения приводят к развитию функциональных расстройств (пагубное воздействие на нервную систему) и патологических состояний (головной боли, снижение работоспособности к концентрации внимания, снижение артериального давления, функциональные нарушения зрения, развитие катаракты, кожные заболевания).

Уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах нормы допустимых уровней напряженности электрических полей зависят от времени нахождения служащего в рабочей зоне. Время приемлемого нахождения в контролируемой зоне в часах:

$$T = \frac{50}{E} + 2 \quad (29)$$

Производство в условиях облучения электрическим полем с напряженностью 20-25 кВ/м продолжается не более 10 минут. При напряженности не выше 5 кВ/м пребывание людей в рабочей зоне допускается в течение 8 часов [51].

Для защиты от электромагнитного излучения компьютера используются жидкокристаллические мониторы, поскольку его излучение значительно

меньше, чем у ЭЛТ мониторов (монитор с электроннолучевой трубкой). Также монитор расположен в углу, так что бы излучение поглощалось стенами.

Производственное освещение

Большое значение для создания благоприятных условий труда имеет рациональное освещение. Недостаточное освещение рабочего места затрудняет проведение работ, ведет к снижению производительности труда и может явиться причиной несчастных случаев.

Различают следующие виды производственного освещения: естественное, искусственное и совмещенное.

Естественное освещение характеризуется изменяющейся освещенностью на рабочих местах в течение суток года, которое обуславливается световым климатом. Поэтому данное освещение нормируется по коэффициенту естественной освещенности (КЕО) или (*e*) *естественного* освещения.

Коэффициент естественной освещенности равен:

$$KEO = \frac{E}{E_0} \cdot 100\% \quad (30)$$

где *E* – освещенность в данной точке помещения;

*E*₀ – освещенности под открытым небом.

Величина КЕО при верхнем или комбинированном естественном освещении должна быть равна 4 %, а при боковом – 1,5 % [53].

Искусственное освещение помогает избежать многих недостатков, характерных для естественного освещения, и обеспечить оптимальный световой режим. Оно создается светильниками и прожекторами [54].

В компьютерном классе, где проводилось исследование, используется комбинированная система освещения, то есть общее искусственное и местное освещение [55]. Такое освещение соответствует уровню освещенности, необходимому для выполнения работ в компьютерном классе.

Производственные шумы

При работе компьютера основным источником шумов является системный блок. Длительное воздействие шума снижает остроту слуха и зрения, повышает кровяное давление, утомляет центральную нервную систему, в результате чего ослабляется внимание, увеличивается количество ошибок в действиях рабочего, снижается производительность труда.

Допустимые значения уровней звукового давления в октавных полосах частот с соответствующим уровнем звука 50 дБА для помещений с компьютерами представлены в таблице 31 [56].

Таблица 31 – Предельно допустимые уровни звукового давления, уровни звука и эквивалентные уровни звука

Уровни звукового давления, дБ, в октавных полосах со среднегеометрическими частотами, Гц									Уровни звука и эквивалентные уровни звука (в дБА)
31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
86	71	61	54	49	45	42	40	38	50

Уровень шума в компьютерном классе не превышает допустимых значений, так как корпус системного блока расположен в специальной нише под столом, а также материал, из которого изготовлен корпус, является звукопоглощающим. Расположенные в системном блоке вентиляторы, основные источники шума, подвергаются чистке от пыли и периодической замене.

Психофизические факторы

Согласно ГОСТ 12.0.003-2015 психофизические факторы условно можно разделить на физические (статические и динамические) и нервно-психические перегрузки. К нервно-психическим перегрузкам относится умственное перенапряжение, эмоциональные перегрузки, монотонность труда.

Поскольку основным каналом получения информации от ПК является монитор, то неизбежно увеличивается нагрузка на зрительную систему.

Ведущими компонентами трудового процесса при работе на компьютере служат однообразные многократно повторяющиеся нагрузки на верхние

конечности и постоянное зрительное напряжение, а также нервно-эмоциональное напряжение, стрессы, связанные с ответственностью за решение выполняемых задач.

Поэтому при работе за компьютером рекомендуется устраивать перерывы. Регламентируемые перерывы продолжительностью 20-30 минут, являющиеся составной частью режимов труда, устанавливаются через каждые 1-2 часа после начала смены и через 2 часа после обеденного перерыва.

Электробезопасность

Исследование проводилось в компьютерном классе, где компьютер является основным источником поражения током.

При поражении электрическим током различают два вида травм: местные – ожоги, электрические травмы, механические повреждения, общие – электрические удары. Электрические удары в зависимости от исхода делятся на 4 степени:

- 1 – судорожное сокращение мышц без потери сознания;
- 2 – судорожное сокращение мышц с потерей сознания;
- 3 – нарушение сердечной деятельности или дыхания;
- 4 – отсутствие дыхания и кровообращения, клиническая смерть [57].

Для защиты от попадания высокого напряжения на корпус оборудования используется заземление – преднамеренное электрическое соединение с землей металлических нетоковедущих частей, которые могут оказаться под напряжением.

6.2 Характеристика вредных и опасных факторов объекта исследования

Постоянные рабочие места установки должны соответствовать требованиям действующих федеральных санитарных правил, норм и гигиеническим нормативам.

Физические факторы производственной среды

Источниками производственного шума могут служить технологическое оборудование, инструменты или машины.

В производственном помещении и на территории предприятия допускаются такие уровни звукового давления (табл. 32) с соответствующим уровнем звука 80 дБА [56]:

Таблица 32 – Допустимые уровни звукового давления

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

Для защиты от шума пользуются ограждающими конструкциями с требуемой звукоизоляцией: звукопоглощающими конструкциями (кулисы, облицовки), звукоизолирующими кожухами на шумных агрегатах и др. В качестве средств индивидуальной защиты для органов слуха от шума и вибрации применяются наушники, вкладыши, шлемы, костюмы. Наушники понижают негативное воздействие в диапазоне от 7 до 38 дБ с частотой от 125 до 8000 Гц.

Источниками вибрации на исследуемом производственном объекте служат насосы, технологическая установка, а также транспорт при перемещении операторов по территории завода. В соответствии с [58] данный объект относится к категориям Ша и Шв, так как, с одной стороны, имеются работники непосредственно на установке получения олефинов с воздействием вибрации насосов и установки, а с другой стороны, имеются работники в диспетчерской, операторной и лаборатории, занимающиеся умственным трудом.

Длительное вибрационное воздействие приводит к снижению работоспособности, нарушению функций центральной нервной системы, опорно-двигательного аппарата и др. [59]. Вибрация, воздействующая на

человека, не должна превышать согласно требованиям [60, 61] предельно-допустимого значения 92 дБ.

Для снижения воздействия вибрации на работников необходимо стремиться к размещению оборудования и машин с минимизацией уровней вибрации, введению ограждений и средств виброзащиты на рабочих местах, введению режимов отдыха и санитарно-профилактических мероприятий.

Химические факторы производственной среды

Основные характеристики взрыво-, пожароопасных и токсических свойств сырья, материалов и продуктов производства олефинов представлены в таблице 33 [62].

Таблица 33 – Характеристика свойств сырья, материалов и продуктов

Наименование сырья, материалов, реагентов, катализаторов, полуфабрикатов, готовой продукции, отходов производства	Класс опасности (ГОСТ 12.1.007)	Агрегатное состояние при нормальных условиях	Температура, °С			ПДК в воздухе рабочей зоны производственных помещений ГН 2.2.5.1313-03, мг/м ³	Характеристика токсичности (воздействие на организм человека)
			кипения	плавления	самовоспламенения		
Фракция н-парафинов С ₁₀ -С ₁₃ , очищенные рециркулирующие парафины	4	жидкость	150-260	-	228	900/300 (по алифатическим предельным углеводородам С ₁ -С ₁₀ (в пересчёте на С за исключением метана).	Оказывает наркотическое действие. Вызывает раздражение слизистой оболочки верхних дыхательных путей, оболочки глаз, кожных покровов; возможны потеря обоняния, аппетита.
Моноолефины в смеси с н-парафинами	4	жидкость	-	-	228		
Лёгкая фракция Пакол	4	жидкость	-	-	237		
Алюмоплатиновый катализатор	3	твёрдое	-	-	-	1,5	Наиболее выражен сенсibilизирующий эффект (астматическое дыхание с одышкой, кашель, светобоязнь, насморк, покраснение и шелушение кожи). При длительном воздействии возможно разрастание соединительной ткани в лёгких (фиброз).
ВСГ	-	газ	минус 252,8 (по Н ₂)	-	510	900/300 (по бутану)	При высоких концентрациях вызывает удушье вследствие недостатка кислорода

Для исключения возможности возникновения отравлений или удушья персонал:

- соблюдает нормы технологического режима;

- соблюдает требования промышленной безопасности при подготовке и проведению предупредительного и планового ремонта оборудования и т.д.

Подвижные части оборудования и движущиеся машины

Подвижными частями оборудования являются:

- подвижные столы и стойки станков;
- ходовые винты;
- передачи (ременные, цепные и т.д.) расположенные вне корпусов станков и др.

Источниками движущихся частей также являются транспортные устройства.

Основной величиной характеризующей опасность подвижных частей является скорость их перемещения. Согласно [63] опасной скоростью перемещения подвижных частей оборудования, способных травмировать ударом, является скорость более 0,15 м/с.

Движущиеся части оборудования представляют опасность травмирования рабочего в виде ушибов, порезов, переломов и др., которые могут привести к потере трудоспособности.

Персонал соблюдает особую осторожность при работе с таким оборудованием. Строго следит за тем, чтобы скорость и направление вращения рабочих органов соответствовали указанным в руководстве по каждой машине. После пуска машины на холостом ходу персонал убеждается в правильном монтаже оборудования (отсутствие вибраций, стуков и шумов). Также проверяет наличие защитных кожухов на движущихся и вращающихся частях машин и механизмов, проводит проверку пусковых и тормозных устройств, состояния оборудования и своевременное устранение дефектов.

Средства защиты

Процессы, протекающие на установке, связаны с переработкой нефтепродуктов и относятся к процессам с вредными условиями для здоровья обслуживающего персонала.

Для предотвращения несчастных случаев, заболеваний и отравлений, связанных с производством, весь обслуживающий персонал имеет следующие средства защиты:

- защитная рабочая одежда и обувь;
- непромокающие перчатки для нефтепродуктов;
- защитные очки и маски;
- защитные шлем-маски;
- средства для защиты дыхательных органов (фильтрующие противогазы марки БКФ).

Кроме того, на установке есть шланговые противогазы с комплектом масок, спасательными поясами и веревкой, медицинской аптечкой с необходимым набором медикаментов для оказания первой помощи.

В целях коллективной защиты работающих от воздействия опасных и вредных производственных факторов на установке имеется комплексная автоматизация процесса с выносом на щит всех параметров, характеризующих безопасную работу оборудования. Все объекты предприятия оснащаются автоматической системой звукового оповещения в случае возникновения внештатных ситуаций.

Также на предприятии, кроме охраны жизни и здоровья персонала, проводятся мероприятия по охране окружающей среды. Так, например, на каждом объекте проводится контроль содержания в воздухе паров вредных веществ и их соответствия ПДК. Проводятся мероприятия по предупреждению ситуаций, которые могут повлечь за собой выбросы вредных веществ в атмосферу [64].

6.3 Охрана окружающей среды

Нефтеперерабатывающее производство, так или иначе, отрицательно влияет на окружающую среду путем сброса газовых, жидких или твердых отходов.

Установка располагается на открытой площадке, где основным источником атмосферных выбросов являются печи (оксиды и диоксиды углерода, азота, серы, метан и др.) К неорганизованным выбросам относятся смеси предельных углеводородов C_1-C_5 , C_6-C_{10} и $C_{12}-C_{19}$.

Твердым отходом установки является отработанный платиносодержащий катализатор дегидрирования. Его отгружают в бочки ($V = 200$ л) и направляют на переработку для извлечения платины. Также к твердым отходам относятся люминесцентные лампы и макулатуру. Токсичный люминофор из ламп – страшный яд, не имеющий ни вкуса, ни запаха, но легко распространяющийся в воздухе, поражая центральную нервную систему человека, печень, почки, желудочно-кишечный тракт. А попав в воду, люминофор превращается в еще более опасное соединение – метилртуть. Поэтому отработавшие лампы отправляются в специальные пункты утилизации.

Основными средствами защиты природной среды от вредных воздействий является строгое соблюдение технологических регламентов, технологической дисциплины, герметизация оборудования, применение эффективных уплотнений для насосов и фланцевых соединений [64].

Контролю также подвергаются все места временного хранения отходов, образующихся на предприятии, и отходов потребления, с учётом их физико-химических свойств. Малотоксичные отходы, не обладающие высокой реактивной способностью, которые хранятся на территории предприятия при соблюдении санитарных норм и правил и своевременно вывозятся, либо утилизируются, не включают в план-график контроля. По отношению к этим отходам проводится визуальный контроль за соблюдением правил хранения и своевременным вывозом, который осуществляется в соответствии с инструкцией «Порядок сбора, хранения и транспортировки отходов», разработанный на предприятии [65].

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

- воздух с компрессорных установок проходит очистку в центробежных циклонах, после чего сбрасывается в атмосферу;
- газы, которые не могут быть использованы в дальнейшем для переработки, подаются на факельную установку;
- совершенствование производства и создания новых технологий;
- использование котлов утилизаторов для утилизации тепла отходящих газов с целью снижения теплового загрязнения атмосферы;
- сооружение линий аварийных сбросов давления в факельную линию.

6.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Одним из важнейших факторов в безопасности жизнедеятельности людей является подготовленность к чрезвычайным ситуациям. Чрезвычайная ситуация – это совокупность таких обстоятельств, которые сопровождаются разрушениями зданий, сооружений, материальных ценностей, поражения и гибелью людей. К основным чрезвычайным ситуациям, возникающим на производстве, относятся производственные аварии [66].

Производственная авария

Под производственной аварией понимают внезапную остановку работы или нарушение процесса производства, приводящую к повреждению или уничтожению материальных ценностей. Аварии возникают в результате стихийного бедствия, а также нарушения технологического регламента, правил эксплуатации машин, оборудования и установленных мер безопасности. На установке процесс ведется в среде водородсодержащего газа, что приводит к возникновению межкристаллитной водородной коррозии оборудования и трубопроводов, что в свою очередь приводит к их разгерметизации. Разгерметизация оборудования происходит из-за неправильного ведения процесса, человеческого фактора, скопления газов и т.д. В соответствии с [67]

поражающими факторами такого производства могут быть как физические (ударная волна, тепловое излучение и др.), так и химические факторы (токсическое воздействие вредных веществ).

Последствия таких техногенных аварий, как правило, оцениваются различными методами, заключающимися в определении размеров зоны поражения, степени поражения людей или нанесенного ущерба [68].

При взрыве или разгерметизации оборудования происходит утечка жидких промежуточных или конечных продуктов установки с возможностью их попадания в атмосферу или гидросферу. Это приводит к распространению токсичных веществ по воздуху в близлежащие населенные пункты и становится причиной распространения респираторных и других заболеваний.

Оперативная часть плана ликвидации возможных аварий предусматривает способы оповещения об аварии, выхода людей из опасных зон, включение систем пожаротушения [69]. В соответствии с требованиями пожарной безопасности и охраны труда, проводится регулярный инструктаж и проверка знаний по технике безопасности на рабочем месте.

Согласно технологическому регламенту установки предусматриваются следующие средства пожаротушения:

- первичные средства пожаротушения (огнетушители – пенные ОХП-10; порошковые ОПУ-10, ОПС-10г; углекислотные ОУ-5, ОУ-8; кошмы, ящики с песком, лопаты и т.д.);
- стационарная система пенотушения открытой насосной;
- водяная оросительная система колонных аппаратов;
- лафетные стволы на лафетных вышках;
- система паротушения для печей.

6.5 Правовые вопросы обеспечения безопасности

При выполнении научно-исследовательской работы необходимо следовать требованиям трудового кодекса РФ. Трудовой кодекс РФ

предусматривает обеспечение права каждого работника на справедливые условия труда, в том числе на условия труда, отвечающие требованиям безопасности и гигиены, права на отдых, включая ограничение рабочего времени, предоставление ежедневного отдыха, выходных и нерабочих праздничных дней, оплачиваемого ежегодного отпуска [70,71].

Согласно [72], проводятся обязательные предварительные (при поступлении на работу) и периодические медицинские осмотры (обследования) работников, занятых на тяжелых работах и на работах с вредными и (или) опасными условиями труда.

Согласно [73] используются средства индивидуальной защиты. Во избежание несчастных случаев, проводится обучение и проверяются знания работников.

Заключение

Обзор литературных источников показал, что компонентный состав катализатора (носитель, активный металл, промоторы), а также способ его приготовления непосредственно влияют на процесс образования кокса на поверхности катализатора и его структуру (аморфный и графитообразный). Также было выявлено, что для катализатора дегидрирования характерно явление саморегенерации. Деактивация катализатора является частично обратимым процессом, и восстановление активности катализатора возможно осуществить подачей деминерализованной воды в реактор.

При выполнении работы был проведен сравнительный анализ работы нескольких сырьевых циклов работы катализаторов, по результатам которого было выявлено влияние технологических условий на процесс образования кокса и его структуру. Так в совокупности высокие температуры, низкое давление и мольное соотношение способствуют образованию графитообразного кокса (соотношение Н/С – менее 0,2), а количество подаваемой воды в реактор влияет лишь только на количество образовавшегося кокса.

В ходе проведения исследований были изучены результаты термогравиметрического анализа образцов катализаторов, участвующие в рассмотренных сырьевых циклах. Во всех сырьевых циклах образовывался кокс только аморфной структуры, пик на кривых изменения теплового потока находился в области температур 400-600 °С. По значениям теплового эффекта реакции горения кокса были определены соотношения Н/С в молекулах кокса. Для полученных соотношений Н/С были подобраны пространственные структуры молекул кокса. Выявлено, что реакции конверсии полученных структур водой являются термодинамически возможными. Для этих реакций были получены уравнения расчета констант равновесия.

По результатам исследования были внесены изменения в компьютерную моделирующую систему, описывающие методику расчета рекомендуемого режима подачи воды в реактор дегидрирования.

В рамках данной работы был произведен мониторинг сырьевого цикла 2016-2018 гг., а также сравнительный анализ по основным показателям с предыдущим циклом. Длительность цикла 2016-2018 гг. составила 503 суток, что на 100 суток больше предыдущего.

С помощью моделирующей системы был определен оптимальный режим подачи воды при различных температурах, давлении, мольном соотношении и для разных катализаторов. Начальное количество воды, подаваемой в реактор дегидрирования, составило 4 л/ч, верхний предел количества подаваемой в реактор воды в зависимости от условий находится в интервале 15-19 л/час. Поддержание оптимального режима подачи воды в реактор дегидрирования позволит сохранить ресурс катализатора, продлить срок его службы и повысить производительность установки в целом. Оптимальный режим подачи воды позволит повысить температуру окончания процесса примерно до 495 °С, что соответственно позволит увеличить длительность сырьевого цикла на 15-20 % (примерно 70-100 суток).

Список публикаций студента

1. Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Frantsina E.V., Kozlov I.A., Platonov V.V., Fefelova K.O. Simulation of the catalytic hydrocarbons dehydrogenation reactor under reduced H₂ pressure [Electronic resources] // XXII International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-22): Abstracts, London, September 19-23, 2016. – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2016 – p. 244-246.

2. Фефелова К.О. Регулирование режима подачи воды в промышленный реактор дегидрирования углеводородов // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина, Томск, 3-7 апреля 2017. – Томск: ТПУ, 2017 – Т. 2 – С. 362-363.

3. Фефелова К.О. Оптимизация работы установки получения олефинов путем определения рекомендуемого режима подачи воды в промышленный реактор // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, Томск, 29 мая-1 июня 2017. – Томск: Изд-во ТПУ, 2017 – С. 336-337.

4. Фефелова К.О. Мониторинг работы катализаторов дегидрирования в различных сырьевых циклах производства высших олефинов / К.О. Фефелова, Н.С. Белинская, Е.В. Францина // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, Томск, 21-24 мая 2018. – Томск: Изд-во ТПУ, 2018 – С. 393-394.

Список используемых источников

1. Рынок поверхностно-активных веществ. Текущая ситуация и прогноз 2018-2022 гг. [Электронный ресурс]: <http://alto-group.ru/otchet/marketing>, свободный., – Заглавие с экрана. Дата обращения 25.03.18 г.
2. Ивашкина Е.Н., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Филинцева Е.П., Юрьев Е.М. Регулирование процессов закоксовывания Pt-катализаторов при дегидрировании n-парафинов C₁₀-C₁₃ в производстве синтетических моющих средств // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 6. – С. 89-91.
3. Каюмов Н.А., Назаров А.А., Поникаров С.И., Вилохина П.В., Современные промышленные технологические процессы дегидрирования углеводородов и их аппаратное оформление // Вестник технологического университета. – 2013. – Т.16. – В.15. – С. 303-308.
4. Макарян И.А., Савченко В.И. Каталитическое дегидрирование как путь переработки легкого углеводородного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – №7. – С.20-25.
5. Зарипов Р.Р., Назаров А.А., Поникаров С.И. Катализаторы, применяемые при каталитическом дегидрировании парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов // Вестник технологического университета. – 2013. –Т.16. – В.10. – С.67-71.
6. Catalysts. Catalysts for Petrochemicals [Электронный ресурс]: <http://www.uop.com/products/catalysts/>, свободный., – Заглавие с экрана. Дата обращения: 19.04.16 г.
7. Пат. 2188073 (RU) Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов / Котельников Г.Р.; Беспалов В.П.; Титов В.И., 2002.
8. Пат. 2176157 (RU) Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов / Котельников Г.Р.; Титов В.И.; Лаврова Л.А., 2001.

9. Пат. 2183988 (RU) Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов / Котельников Г.Р.; Титов В.И.; Лаврова Л.А., 2002.
10. Пат. 2190466 (RU) Носитель для катализаторов / Котельников Г.Р.; Титов В.И.; Лаврова Л.А., 2002.
11. Ombaka L.M., Ndungu P., Nyamori V.O. Usage of carbon nanotubes as platinum and nickel catalyst support in dehydrogenation reactions // *Catalysis Today*. – 2013. – Vol. 217. – p. 65-75.
12. Пат. 2167709 (RU) Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов / Котельников Г.Р.; Титов В.И.; Золотовский Б.П.; Беспалов В.П.; Буянов Р.А., 2001.
13. Белый А.С. Современное состояние, перспективы развития процесса и катализаторов риформинга бензиновых фракций нефти // *Катализ в промышленности*. – 2014. – № 5. – с. 23-28.
14. Капустин В.М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти. Химия РГУ нефти и газа И.М. Губкина, 2013. – 495 с.
15. Lira A., Tailleux R.G. Dehydrogenation of C₁₂–C₁₄ paraffins on PtCu/meso-structured Al₂O₃ catalyst for LAB production: Process simulation // *Fuel*. – 2012. – Vol. 97. – p. 49-60.
16. Ballarini A.D., Miguel S., Castro A., Scelza O. n-Decane dehydrogenation on Pt, PtSn and PtGe supported on spinels prepared by different methods of synthesis // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – Vol. 467. – p. 235-245.
17. Балларини А.Д., Мигуэль С., Кастро А., Целза О. Дегидрирование н-декана на биметаллических PtSn и PtGe катализаторах, приготовленных с использованием DIP-процесса // *Катализ в промышленности*. – 2013. – №2. – p. 8-21.
18. Luo S., He S., Li X., Sun C., Seshan K. Carbon covered aluminas prepared by the pyrolysis of sucrose: A promising support material for the supported Pt–Sn bimetallic dehydrogenation catalysts // *Catalysis Today*. – 2014. – Vol. 234. – p. 295-300.

19. Lai Y., He S., Li X., Sun C., Seshan K. Dehydrogenation of n-dodecane over Pt Sn/Mg-Al-O catalysts: Investigating the catalyst performance while monitoring the products // *Applied Catalysis A: General.* – 2014. – Vol. 469. – p. 74-80.

20. He S., Chen D., Cui H., Lai Y., Sun, C. Li H., Al-Fatesh A.S., Aidid I.A., Fakeeha A.H., Seshan K. Rapid investigation of paraffin dehydrogenation catalyst by TPRn/SPI-TOF-MS technique for industrial application // *Applied Catalysis A: General.* – 2016. – p. 241-247.

21. He S., Wang B., Dai X., Sun C., Bai Z., Wang X., Guo Q. Industrial development of long chain paraffin (n-C₁₀–C₁₃) dehydrogenation catalysts and the deactivation characterization. // *Chemical Engineering Journal.* – 2015. – Vol. 275. – p. 298-304.

22. He S., Li J., Wang B., Dai X., Sun C., Bai Z., Guo Q., Seshan K. Metals modification of the paraffin dehydrogenation catalyst regenerated by coke combustion // *Applied Catalysis A: General.* – 2016. – Vol. 513. – p. 82-88.

23. Advanced catalysts solutions for olefins production [Электронный ресурс]: <https://www.uop.com/products/catalysts/olefins/>, свободный., – Заглавие с экрана. Дата обращения: 19.04.18 г.

24. Delmon B. Characterization of catalyst deactivation: Industrial and laboratory time scales // *Applied Catalysis.* – 1985. – Vol. 15. – N. 1. – p. 1-16.

25. Saeedizad M., Sahebdehfar S., Mansourpour Z. Deactivation kinetics of platinum-based catalysts in dehydrogenation of higher alkanes // *Chemical Engineering Journal.* – 2009. – Vol. 154. – p. 76-81.

26. Ивашкина Е.Н. Создание и применение моделирующих систем многостадийных нефтехимических процессов в промышленных реакторах // Диссертация на соискание уч. степени доктора технических наук: 05.17.08 // Е.Н. Ивашкина. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск. – 2012. – 408 с.

27. Буянов Р.А., Пахомов Н.М. Катализаторы и процессы дегидрирования парафинов и олефинов // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42. – №1. – с. 72-85.
28. Delmon B., Grange P. Catalyst deactivation. – Amsterdam: Elsevier, 1980. – p. 507-543.
29. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд. Под ред. О.Ф. Глагольевой, О.П. Лыкова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с.
30. Sun C., Luo J., Cao M., Zheng P., Li G., Bu J., Cao Z., Chen S., Xie X. A comparative study on different regeneration processes of Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalysts for propane dehydrogenation // Journal of Energy Chemistry. – 2018. – Vol. 27. – p. 311-318.
31. Luo S., He S., Li X., Li J., Bi W., Sun C. Combustion kinetics of the coke on deactivated dehydrogenation catalysts // Fuel Processing Technology. – 2015. – Vol. 129. – p. 156-161.
32. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Козлов И.А., Андреев А.Б., Платонов В.В., Глик П.А. Мониторинг работы установки получения олефинов в условиях пониженного мольного соотношения водород/сырьё с использованием математической модели // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2016. – №4. – С. 17-22.
33. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. – Т.2. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. – 415 с.
34. Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Совершенствование промышленных процессов производства линейных алкилбензолов. Монография. – Издательство ТПУ, 2011 – 358 с.
35. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. – Т.1 – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. – 400 с.

36. Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Францина Е.В., Платонов В.В. Повышение ресурса использования сырья на установках получения олефинов // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8-3. – С. 605-609.
37. С.А. Ахметов, М.Х. Ишмияров, А.А. Кауфман Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых. – Санкт-Петербург: Недра, 2009. – 827 с.
38. Ахмадова Х.Х., Идрисова Э.У., Мовсумзаде Э.М., Сыркин А.М. Первые систематизированные научные исследования по термическому крекингу // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 6. – С. 48.
39. Evgeniya Frantsina, Elena Ivashkina, Emiliya Ivanchina, Rostislav Romanovskii. Decreasing the hydrogen-rich gas circulation ratio and service life extension of the C₉-C₁₄ alkanes dehydrogenation catalyst // Chemical Engineering Journal. – 2015. – Vol. 282. – p. 224-232.
40. Шаталова Т.Б., Шляхтин О.А., Веряева Е. Методы термического анализа: методическая разработка. – М.: МГУ им. Ломоносова, 2011. – 72 с.
41. Загоруйко А.Н. Основы математического моделирования каталитических реакторов: учебно-методическое пособие. – Новосибирск: Редакционно-издательский центр НГУ, 2015. – 64 с.
42. Михаил Гаврилович Слинько – служение Науке и Отечеству / сост. М.М. Слинько, А.С. Носков, В.А. Чумаченко, Н.П. Беляев; отв. ред. В.Н. Пармон; Рос. акад. наук, Сиб. Отд-е, Ин-т катализа им. Г.К. Борескова. – Новосибирск: Изд-во СО РАН. – 2014. – 540 с.
43. Францина Е.В. Прогнозирование работы промышленного реактора дегидрирования высших алканов с использованием нестационарной кинетической модели // Диссертация на соискание уч. степени кандидата технических наук: 02.00.13 // Е.В. Францина. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск. – 2011. – 155 с.
44. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – 2-е изд., испр. и доп. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.

45. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие // Н.А. Гаврикова, Л.Р. Тухватулина, И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.В. Шаповалова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 73 с.
46. Кудашов В.И., Нечепуренко Ю.В. Формы и методы коммерциализации интеллектуальной собственности // Труды БГТУ. Экономика и управление. – 2015. – №7. – с. 34-38.
47. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.
48. СП 2.2.2.1327-03. Гигиенические требования к организации технологических процессов, производственному оборудованию и рабочему инструменту
49. СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. Санитарные правила и нормы.
50. ГОСТ 12.1.005-88. ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М.: Стандартинформ, 2008. – 48 с.
51. СанПиН 2.2.2.542-96. Гигиенические требования к видеодисплейным терминалам, персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.
52. СанПиН 2.2.4.1294-03. Гигиенические требования к аэроионному составу воздуха производственных и общественных помещений.
53. Назаренко О.Б. Безопасность жизнедеятельности: учебное пособие. – Томск: Изд. ТПУ, 2001. – 87 с.
54. Крепша Н.В., Свиридов Ю.Ф. Безопасность жизнедеятельности: учебно-методическое пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 144 с.
55. СНиП 23-05-95. Естественное и искусственное освещение.
56. СН 2.2.4/2.1.8.562–96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки. Санитарные нормы.

57. ГОСТ Р 12.1.019-2009. ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. – М.: Стандартинформ, 2010. – 27 с.
58. ГОСТ ИСО 8041-2006. Вибрация. Воздействие вибрации на человека. Средства измерений. – М.: Стандартинформ, 2007. – 85 с.
59. Безопасность жизнедеятельности. Безопасность технологических процессов и производств. Охрана труда: учебное пособие для вузов / П.П. Кукин – 5-е изд., стер. – Москва: Высшая школа, 2009. – 335 с.
60. ГОСТ 12.1.012-2004. ССБТ. Вибрационная безопасность. Общие требования. – М.: Стандартинформ, 2010. – 16 с.
61. СН 2.2.4/2.1.8.566-96. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и производственных зданий. Санитарные нормы.
62. ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы.
63. ГОСТ 12.2.009-99. Станки металлообрабатывающие. Общие требования безопасности. – М.: Стандартинформ, 2006. – 32 с.
64. Крепша Н.В., Свиридов Ю.Ф. Безопасность жизнедеятельности: Учеб.– метод. пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 144 с.
65. Панин В.Ф., Сечин А.И., Федосова В.Д. Экология для инженера // под ред. проф. В.Ф. Панина. – М.: Изд. Дом «Ноосфера», 2000. – 284 с.
66. ГОСТ Р 22.0.02-2016. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Термины и определения. – М.: Стандартинформ, 2016. – 7 с.
67. ГОСТ Р 22.0.07-95. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Источники техногенных чрезвычайных ситуаций. Классификация и номенклатура поражающих факторов и их параметров. – М.: Изд-во стандартов, 1996. – 5 с.
68. Мастрюков Б.С. Безопасность в чрезвычайных ситуациях в природно-техногенной сфере. Прогнозирование последствий: учебное пособие. – Москва: Академия, 2011. – 368 с.

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

70. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 30.12.2015).

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

72. Приказ от 12 апреля 2011 г. N 302.

73. ГОСТ 12.1.004-91. ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования. – М.: Стандартинформ, 2006. – 64 с.

Приложение А

(обязательное)

Компьютерная моделирующая система процесса дегидрирования высших парафинов

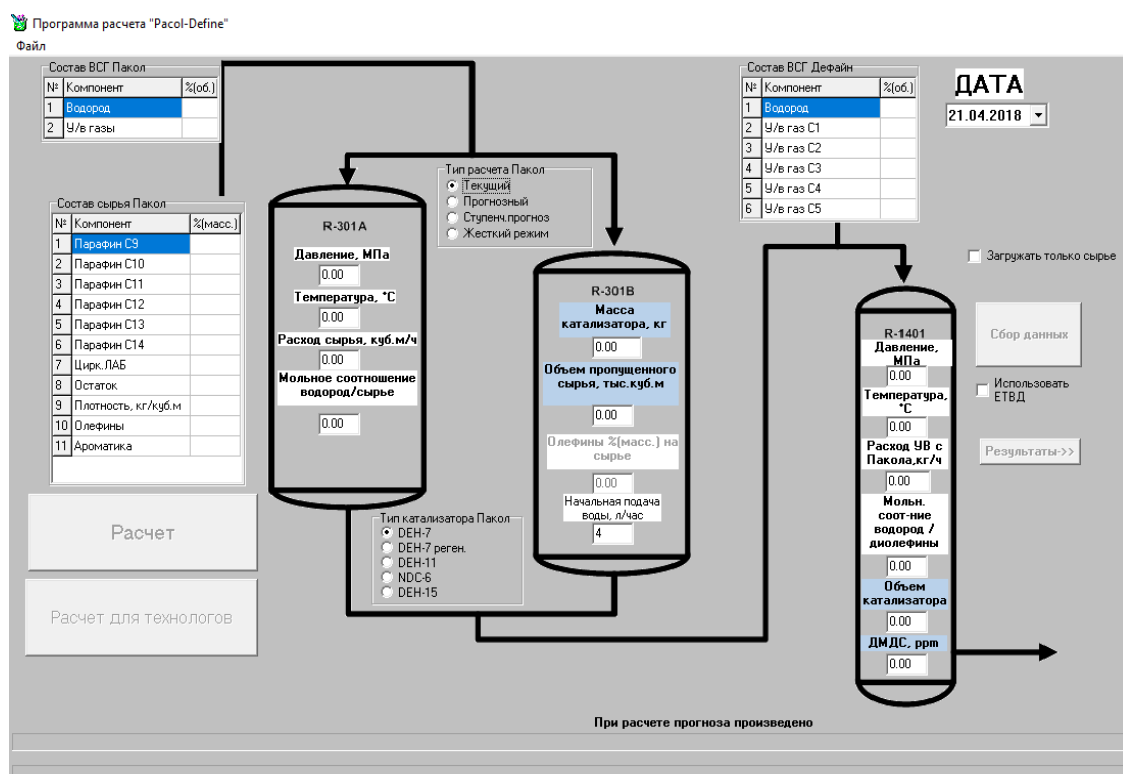


Рисунок А.1 – Интерфейс программы моделирования процесса дегидрирования

Приложение Б

(рекомендуемое)

Сравнительный мониторинг сырьевых циклов работы катализаторов дегидрирования

Период	Длительность, сутки	Температурный режим	Реактор	Катализатор	Мольное соотношение	Среднее содержание олефинов		Среднее содержание диолефинов		Выработка ЛАБ		Расход воды, л/ч	Содержание кокса, % мас.
						Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Ср., т/сутки	Сум., т		
14.09.2007 – 13.05.2008	243	468..487	R 301A	DEH-11	7,0/1,0		8,71			174,2	42326	9	2,53
21.07.2008 – 22.08.2008	32	472..495	R 301A	DEH-7 (реген.)	7,0/1,0		8,68			156,4	5160	9	6,41
08.10.2008 – 14.07.2009	280	469..487	R 301A	DEH-15	7,0/1,0		8,77			173,9	48519	4..9	0,80
15.07.2009 – 18.03.2010	247	470..482	R 301B	DEH-11	7,0/1,0; 7,5/1,0	7,14 (9,28)	9,46		1,10	177,6	43433	4..9	0,34
19.03.2010 – 12.01.2011	273	470..482	R 301A	DEH-15	7,0/1,0	7,33 (9,53)	8,57	0,57	0,54	177,7	48304	4..7	0,80
13.01.2011 – 17.01.2011	5	471..480	R 301B	DEH-11 (реген.)	7,0/1,0	3,49 (4,54)		0,37		99,4	556		
18.01.2011 – 10.03.2011	52	482..489	R 301A	DEH-15	7,0/1,0	7,03 (9,14)	9,17	0,75	0,74	172,7	9053	4..7	2,16
11.03.2011 – 13.03.2012	369	470..486	R 301B	DEH-15	7,0/1,0	7,20 (9,36)	8,82	0,59	0,61	175,8	65590	4..9	0,93
14.03.2012 – 25.03.2013	331	470..488	R 301A	DEH-15	7,0/1,0	7,17 (9,32)	8,94	0,45	0,59	175,1	57656	4..10	1,04
30.03.2013 – 17.04.2014	384	468..487	R 301B	DEH-15	7,0/1,0; 8,0/1,0; 7,5/1,0		8,65		0,59	171,8	66717	4..9	0,82
18.04.2014 – 27.07.2015	432	470..489	R 301A	DEH-15	7,0/1,0; 6,0/1,0	7,18 (9,33)	8,80	0,54	0,59	170,3	74568	4..14	1,51
31.07.2015 - 24.10.2016	403	470..490	R 301B	DEH-15	7,0/1,0; 6,5/1,0; 6,0/1,0					176	70160	4..16	4,51
27.10.2016- 14.03.2018	504	470..490	R 301A	DEH-15	6,5/1,0		8,12		0,59	175,3		4..16	5,20
16.03.2018-н.в.		470..	R 301B	DEH-15									

Приложение В

(обязательное)

Экономическая оценка проекта

Таблица В.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерий оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Повышение производительности промышленной установки получения олефинов	0,20	4	5	2	0,80	1,00	0,40
2. Удобство в эксплуатации	0,06	5	4	3	0,30	0,24	0,18
3. Энергоэкономичность в производстве олефинов	0,06	5	5	1	0,30	0,30	0,06
4. Надежность	0,04	4	4	1	0,16	0,16	0,04
5. Безопасность	0,06	4	5	1	0,24	0,30	0,06
6. Простота эксплуатации	0,05	5	4	5	0,25	0,20	0,25
7. Качество интеллектуального интерфейса	0,03	3	5	4	0,09	0,15	0,12
8. Возможность подключения в сеть ЭВМ	0,03	3	4	4	0,09	0,12	0,12
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,20	4	5	3	0,80	1,00	0,60
2. Уровень проникновения на рынок	0,05	2	5	3	0,10	0,25	0,15
3. Цена	0,05	4	4	3	0,20	0,20	0,15
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,06	5	5	4	0,30	0,30	0,24
5. Финансирование научной разработки	0,04	4	5	4	0,16	0,20	0,16
6. Срок выхода на рынок	0,05	2	5	3	0,10	0,25	0,15
7. Наличие сертификации разработки	0,02	1	5	3	0,02	0,10	0,06
Итого	1	55	70	44	3,91	4,77	2,74

Таблица В.2 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1	Определен имеющийся научно-технический задел	5	4
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	3	3
3	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	5
4	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	3	5
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	5
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	2
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	3	3
8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	3
9	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	2
10	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	4
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	3	3
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	3	2
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	4	2
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	4	5
15	Проработан механизм реализации научного проекта	4	4
	ИТОГО БАЛЛОВ	52	52

Таблица В.3 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Вид работ	Исполнители	Т _к , кал. дней	Продолжительность выполнения работ												
			03.18		04.18		05.18		06.18						
			1	2	1	2	1	2	1	2					
Составление и утверждения технического задания	Руководитель	3	■												
Постановка задачи исследования	Магистрант	3		■											
Литературный обзор	Магистрант	14			■	■	■	■	■	■					
Экспериментальная часть	Магистрант	45				■	■	■	■	■	■				
Обсуждение результатов и оценка эффективности проведенных исследований	Магистрант, руководитель	5									■	■			
Анализ экологичности и экономичности проведенных исследований	Магистрант	10											■		
Оформление пояснительной записки и презентации	Магистрант	7												■	

■ – магистрант; ■ – руководитель

Приложение Г (справочное)

Раздел 1 Literature review

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ61	Фефелова Ксения Олеговна		

Консультант ОХИ ИШПР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Белинская Н.С.	к.т.н.		

Консультант-лингвист ОИЯ ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Сыскина А.А.	к.ф.н.		

1 Literature review

Higher paraffin dehydrogenation process is used for the production of normal olefins. The reactions of the process are strongly endothermic (with heat absorption). To increase the equilibrium yield of dehydrogenation products, it is necessary to increase the temperature in the reactor and reduce the partial pressure of the reactants. Even under such severe conditions, low conversion degree is observed. To achieve higher conversion degree, these reactions must be carried out in the presence of catalyst.

Dehydrogenation catalysts are capable of accelerating the reaction that involves the removal of hydrogen from paraffinic hydrocarbons and allow achieving higher process rate at much lower temperatures. For the dehydrogenation of paraffins, mainly metal oxide and platinum catalysts are used. The problem of these catalysts is their rapid deactivation by highly aromatized compounds of the coke type [2].

Thus, the main task in the development of catalysts is to increase the stability of the catalyst (the following factors influence the stability of catalyst: the use of promoters, the method of depositing metal on the surface of the support, the size and shape of the pores, catalyst pellets).

1.1 Catalysts of higher olefins dehydrogenation process

Every year, the depth of hydrocarbon conversion is increasing, this is necessary to meet the needs of the consumer market. Therefore, the catalyst for the dehydrogenation process must have high mechanical integrity, thermal stability, and should be made from available and inexpensive materials. Also, the catalyst should have high activity, selectivity and stability in continuous operation, as well as ability of complete regeneration [3].

The development of catalysts for the process of dehydrogenation of paraffinic hydrocarbons began approximately in the 1920s. Metal catalysts based on nickel, iron, copper, platinum and palladium were used. These catalysts turned out to be

unstable and had low selectivity in dehydrogenation reactions. Later, metal oxide catalysts began to be used, the most effective of which was a catalyst based on chromium (III) oxide. Since the 1940s, alumina-based catalysts began to be used for dehydrogenation of paraffinic hydrocarbons, and then platinum catalysts were used [4].

Chromium oxide, with a certain amount of hexavalent chromium content, is the most active in dehydrogenation reactions. The disadvantage of pure amorphous chromium oxide is its thermal instability, which at 623-673 ° K rapidly becomes less active and transforms into the crystalline form of chromium (III) oxide. The formation of surface chromium compounds (aluminum chromates) with support centers leads to the stabilization of chromium to the highest degree and sharp deceleration of the process of its crystallization. Acid centers of the carrier Al_2O_3 lead to the reactions of cracking and isomerization, which naturally has a detrimental effect on the process selectivity.

The suppression of acid sites, increase of activity, selectivity and stability is achieved by introducing alkali and alkaline earth metals (Ce, Th, Mn, Be, Zn, Ag, and other elements) into the catalyst. Additional stabilization of the structure of chromium is also facilitated by potassium, which forms potassium chromate in the oxidizing medium, and potassium aluminate in the reducing medium.

The preparation of aluminum-chromium catalysts is possible in the following ways:

- impregnation of granules of an alumina carrier with solutions of chromium compounds;
- coprecipitation of chromium and aluminum with ammonia from solutions of basic salts;
- mixing of highly disperse crystalline compounds of chromium and aluminum oxides.

After the preparation of the catalyst, it must be thermolized.

Advantages of the method include simplicity and the possibility of obtaining catalysts with high activity and increased thermal stability. Thermal stability and mechanical integrity determine the service life of aluminum-chromium catalysts. As practice has shown, the operation of such catalysts ends mainly in mechanical failure.

The disadvantage of catalysts based on aluminum oxide is the instability to the action of moisture. That is why they are not used in reactor systems operating in a water vapor medium used to reduce the partial pressure of reagents and increase activity and selectivity. For example, alumina-chromium microspherical catalysts IM-22-01 (Cr_2O_3 – 16 % wt., K_2O – 2.4 % wt., Al_2O_3 – 81.6 % wt. etc.; selectivity is 85 %) are used for processes occurring in fluidized bed. Aluminum-chromium granulated catalysts of firm Houdry (Cr_2O_3 – 18 % wt., Na_2O – 0.4 % wt., Al_2O_3 – 81.6 % wt.; selectivity is 70-85 %) are used for the dehydrogenation process in the fixed catalyst bed [5].

Platinum catalysts are used to dehydrogenate paraffins in medium of hydrogen-containing gas with a moving catalyst bed [6]. Platinum catalysts are highly dispersing multicomponent systems with Pt content of not more than 1 % wt.

To reduce the intensity of adverse reactions it is necessary to carry out double modification of catalyst (selective suppression of metal centers and poisoning of acid sites of the carrier). Alkaline and alkaline earth elements suppress structure isomerization, coke formation and cracking on a carrier, which leads to an increase of selectivity and stability of the catalyst. The chemical elements of the subgroups of copper, zinc, germanium, phosphorus, sulfur and gallium eliminate hydrogenolysis, prevent coke deposition on platinum, which increases activity, selectivity and substantially increases stability.

Preparation of platinum catalyst is possible by the method of impregnating the support with aqueous solutions of platinum compounds and promoters. The catalyst is then dried and calcinated [5].

The catalyst should intensify the target reaction of dehydrogenation and slow down the side reactions of cracking, isomerization, coking. Coke formation reaction

is significant disadvantage of the dehydrogenation process and remain relevant at the present time.

A number of catalysts with the addition of various promoters have been developed to reduce the intensity of coke formation reactions. For example, a catalyst comprising 10-30 % wt. of chromium oxide, 30-45 % wt. of zinc oxide and 25-60 % wt. of alumina was developed. The carrier was aluminum zinc spinel [7].

Also for the dehydrogenation process alumina-chromium catalyst is used with the following components content, % wt: Cr_2O_3 – 10-30; PbO – 0.1-5.0; SiO_2 – 0.5-3.5; an oxide of alkali or alkaline earth metal Me_2O – 0.5-3.0; the rest is Al_2O_3 [8].

There is another catalyst composition containing in addition to chromium, aluminum and tin oxides, zinc oxide and platinum (Pt – 0.4-1.0 % wt., ZnO – 30-45 % wt.; Cr_2O_3 – 10-30 % wt.; SnO_2 – 0.1-3.0 % wt.; Al_2O_3 – the rest)[9].

The catalyst represents catalytic system of active substance and promoters applied to a porous carrier. Alumina, silica gel, activated carbon, zeolite and etc. can be used as the catalyst carrier.

At present, scientists are striving to improve the structure and composition of the catalyst carriers. For example, in order to increase the effectiveness and integrity of the catalyst in the fluidized bed, silicon and lead oxides are added to the carrier composition [10].

The authors [11] considered carbon nanotubes as the catalyst support. Compared with traditional metal catalyst supports, these supports have enhanced reaction activity in terms of selectivity to products and conversion of reactants. Compared with traditional metal catalyst supports, these carriers have increased activity in terms of product selectivity and conversion of the reactants. The reactivity of platinum metal centers turned out to be much higher when CNTs were used as a support. The surface curvature of CNT enhances the electronic properties, leading to electron and charge transfer from the active centers of the carrier to metallic ones, thus promoting metal centers catalytic activity. Enhanced electronic properties of CNTs may also lead to formation of partial carbon metal chemical bonds, which

reduces metal centers migration and agglomeration leading to higher dispersion of metal centers. The presence of hollow channels on CNTs facilitates quick diffusion of carbonaceous coke by-products from the catalyst active sites, hence minimizing poisoning of metal centers.

The processes of dehydrogenation of paraffinic hydrocarbons have low conversion degree, which leads to the need of recycling of unreacted raw materials. Recycling of raw materials causes additional costs of energy resources. Catalysts containing additional zirconium and boron oxides that promote faster and fuller passing of the process are used to reduce the volume of recycling raw materials and, consequently, costs [12].

Platinum has the most pronounced dehydrogenating function from a wide list of metals. The highest conversion of paraffins to olefins can be achieved with the use of platinum. It should be noted that platinum is an expensive metal and the use of platinum in pure form is inexpedient, as in the dehydrogenation reaction only the active catalyst surface is used. In order to reduce the cost of the catalyst and maintain the activity of platinum at the required level, a carrier is used in the form of aluminosilicate. The catalyst based on aluminosilicates has high integrity, and also imparts the catalyst acid properties [13].

Introduction of promoters-modifier determines the selectivity of the process, as they not only activate the catalytic centers, but also are inhibitors in adverse reactions. Thus, the addition of tin in the amount of 0.15-0.25 % wt. to the platinum catalyst promotes the inhibition of coke formation reactions by 10.0-12.0 %, and an increase in the rate of the target reaction to 15 % [14].

The catalyst preparation is one of the most important stages, which defines catalyst service life in any process. Methods of platinum application on the support (Al_2O_3) define the contact surface area and catalyst activity (e.g., impregnation of a carrier with a solution of platinum chloride or platinum amino-complexes, electroplating, application of ferrous platinum and others). High temperature processes provide formation of by-products with high molecular weight, which

deactivate the active sites of the catalyst, so there should be a balance of the three parameters – working surface area, surface roughness and the action of promoter-modifier granules [15].

The coherence and balance of all three parameters determine the long service life of the catalyst for the dehydrogenation process. The increased contact surface ensures high productivity of the industrial unit and high degree of conversion of hydrocarbons. In this case the conversion of paraffins is increased to 4.5-6.0 %, while the specific surface area is increased by 15-20 %. It should be noted that increasing of the working surface leads to rapid coking of the catalyst, because the surface roughness is increased. This provides deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons on the catalyst.

High specific surface of smooth spherical granules determines long service life of the catalyst (350-380 days), even when the process is carried out at sufficiently adverse high temperature conditions.

The acid properties of the catalyst are determined by the phase composition of the catalyst and the availability α , γ -alumina modification, in turn, it is important for high temperature processes. In particular, by-product is coke formed during dehydrogenation. Coke deactivates catalyst surface, because the process proceeds at temperatures favourable for formation of polycyclic aromatic compounds. Acid properties of the catalyst and water supply to the reactor promote the conversion of the formed coke compounds.

Thus, in the work [16] the preparation of Pt, Pt-Sn and Pt-Ge supported on ZnAl_2O_4 obtained by mechanochemical synthesis (MS) or coprecipitation (COPR) is considered. Bimetallic catalysts were more active than monometallic ones with lower deactivation. Pt-Sn catalysts on both spinels were more active, with lower activity fall than Pt-Ge ones and the higher the Sn loading, the more noticeable this effect. Besides, Pt-Sn catalysts supported on ZnAl_2O_4 by MS showed a more stabilizing effect.

The authors [17] studied the catalytic properties of Pt, Pt-Sn and Pt-Ge catalysts on γ -Al₂O₃ (γ -A) deposited on α -Al₂O₃ (α -A) spheres by immersion in boehmite gel. A feature of the carrier prepared in this way is also that as a result of the thermal transformation of boehmite in γ -Al₂O₃, a carrier with a very low acidity is obtained. This avoids the additional introduction of lithium or other alkali metal additives. The catalytic characteristics of Pt-Sn / γ -A / α -A were better than those of Pt-Ge catalysts, which were especially pronounced at higher tin concentrations.

In the work [18] alumina and carbon covered alumina (CCA) supported Pt-Sn catalysts were prepared by the complex impregnation method under vacuum. A study was also made on the effect of carbon addition, Pt loading and Sn/Pt weight ratio on the catalytic dehydrogenation activity, selectivity and catalyst stability. The results of the studies showed that in order to keep optimal dehydrogenation conversion, taking consideration to good selectivity and stability, the carbon content, Pt and Sn loading of Pt-Sn/CCA catalysts should be 8.37 % wt., 0.5% wt. and 3% wt., respectively.

In article [19] the process of dehydrogenation on a Pt-Sn/Mg-Al-O catalyst is considered. Al₂O₃ and Mg-Al-O supports with different Mg/Al mole ratio were prepared using a chemical co-precipitation method. The strong acidic sites in the alumina-supported catalysts favored the formation of aromatic compounds and lead to low selectivity towards mono-olefins. Adding Mg to the supports decreased the specific surface area, increased the pore volume and diameter, moderated the acidity, and changed the strong acidic sites to weak ones. The dehydrogenation activity of the catalysts was inhibited, while the mono-olefin selectivity and yield were enhanced by Mg addition. Using a 1/3 Mg/Al molar ratio generated the optimal n-dodecene yield over the Pt-Sn/Mg-Al-O catalysts.

Industrial catalysts such as Pt-Sn-K-Mg/Al₂O₃ and Pt-Sn-Na-Co/Al₂O₃, have high catalytic activity, selectivity and stability [20]. The most commonly used Pt-Sn-K-Mg/Al₂O₃ catalysts in the industry [21] provide a conversion of 11.6 % and a high selectivity for monoolefins of 94.1%. Such a catalyst has approximately the following composition Pt_{0.5} – Sn_{1.5} – K_{0.5} – Mg₁/ γ -Al₂O₃ [22].

At the development stages, the structure of the dehydrogenation catalyst for higher paraffins was improved. At present, platinum catalysts of DEH brands (American firm UOP) are used for the dehydrogenation process of paraffinic hydrocarbons, the content of platinum in which is at the level of 0.56-0.92 % wt. [23].

1.2 Deactivation of dehydrogenation catalysts

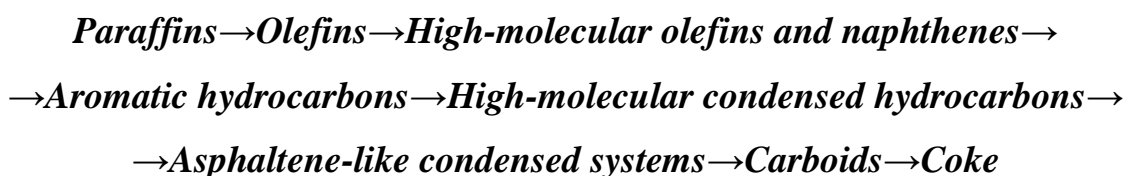
The main properties of the catalysts are activity, selectivity and stability. Properties such as activity and selectivity of the catalyst provide the necessary rate and "quality" of the catalytic reaction. Stability of the catalyst determines sustainability of these parameters throughout its service life. Reducing the activity and selectivity of the catalyst during the catalytic process leads to its deactivation. The term "deactivation" is generalized, it involves changing the properties of the catalyst under the action of various phenomena, such as poisoning, sintering, phase transformations, contamination, destruction, coking, etc.

Deactivation of catalysts in industrial chemistry is a problem absorbing over 90 % of all investments in catalysis and accounting for about 50% of all scientific research [24].

The operation of platinum catalysts in the reactions of hydrogenation and dehydrogenation of hydrocarbons is accompanied by a gradual decrease in their activity, the main cause of which is deactivation as a result of coke formation and, as a result, blocking of active centers [25].

Coke formation occurs through a complex mechanism of consecutive reactions (polycondensation, polymerization and deep compaction with a constant decrease in hydrogen content of coke molecules). Degradation reactions simultaneously occur with polycondensation reactions, when high-molecular and low-molecular components are formed in parallel.

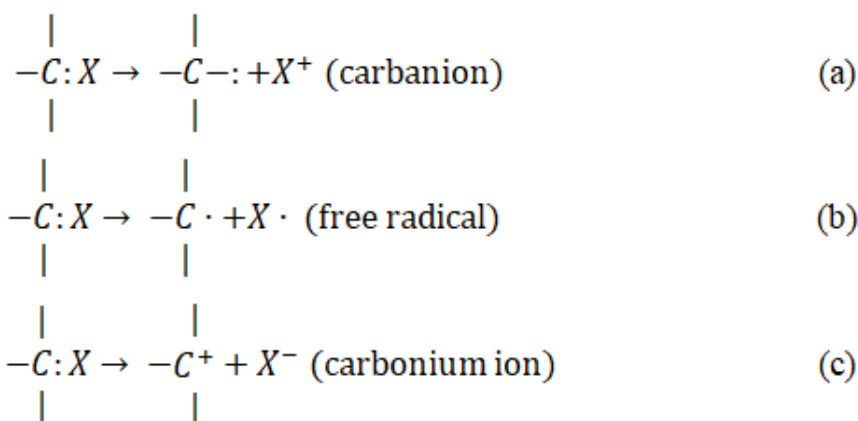
The formation of coke during dehydrogenation process can be represented as the following scheme:



This scheme reflects only the general course of the process. In the real case, the compaction reactions can proceed both in the volume and on the surface of the catalyst. Products from the gas phase can be adsorbed and condense on the surface of the catalysts, and products from the surface can go into the gas phase.

For determination of the mechanism of the coke formation process, one must have an idea of the proceeding elementary reactions. For this, it is necessary to study each reaction presented on the scheme. All the reactions can be conditionally divided into two groups – the polymerization and condensation reactions and the associated reactions of dehydrogenation, isomerization, dehydrocyclization, etc.

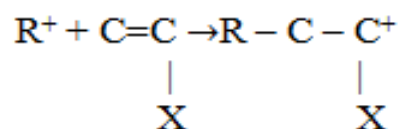
Let us consider the reaction mechanisms of the first group [26]. During the course of reactions of organic substances, depending on whether the carbon atom retains two (1), one (2) or none (3) electrons from the electron-forming bond at the reaction site, three types of intermediate compounds (active sites) are formed:



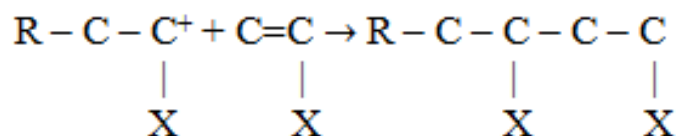
Two theories are of the greatest interest for polymerization reactions – the theory of carbonium ions and the radical theory.

Carbonium ions are considered as polar intermediate compounds with a trivalent carbon atom containing only 3 electron pairs. Polymerization reactions proceed according to the chain mechanism:

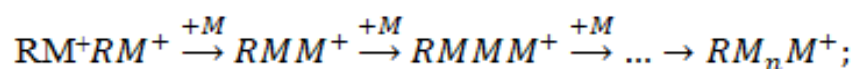
1. The limiting stage of the initiation of hydrocarbon molecules to form a carbonium ion:



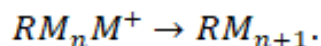
2. Chain propagation by attachment of monomer M to carbonium ion:



according to the general scheme

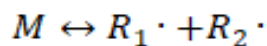


3. Chain termination:



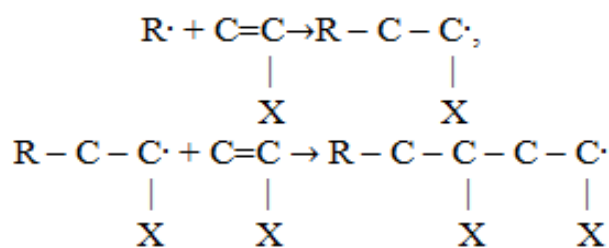
The free radicals are considered as chemical trivalent carbon atoms having one unpaired electron and are characterized by high reactivity. Polymerization reactions proceed by radical-chain mechanism:

1. The limiting stage of the hydrocarbon molecules initiation with the formation of primary radicals (R[·]):

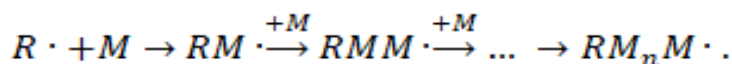


High activation energies (more than 100 kJ /mol) are required for the formation of radicals.

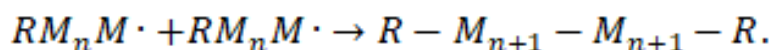
2. Chain propagation by attachment of monomer M to radical:



etc. according to the scheme



3. Chain termination:



The formation of coke is possible on active centers of three types – metallic, acidic, radical-containing. The major amount of coke is formed on the surface and in the volume of the catalyst and it has a loose porous (amorphous) structure. With time and with increasing temperature, gradual condensation occurs, the hydrogen content decreases, the depth of polycondensation reactions increases, and the coke structure becomes graphitized.

The formation of coke on catalysts is characterized by a variety of different mechanisms. However, for industrial catalytic processes, the mechanism of coke formation is not important, but the mechanism of its influence on the active catalyst centers (deactivation mechanism) is a major problem. Therefore, first of all, the kinetics of the change in the activity of catalysts during their deactivation by coke structures should be studied [27].

Such a great importance of the catalyst deactivation process in modern industry should cause interest to the problem of studying the mechanisms and kinetics of deactivation processes. However, according to Delmon assessment [24], no more than 20% of all scientific research is devoted to problems of catalysts deactivation. This can be explained by the following difficulties that arise during the experimental and theoretical studies of deactivation process:

1. The process of deactivation occurs as a result of the simultaneous occurrence of several elementary stages, such as poisoning, aging, sintering, coke formation, etc., which complicates the interpretation of the results and revealing the contribution of each elementary stage.

2. The deactivation process causes significant changes of the active surface, the study of which is not possible by existing methods. They usually require low pressure, "clean" gas environment and are quite expensive.

3. The deactivation process proceeds much slower than target reaction, so it takes a lot of time to do research. It is also not possible to monitor the state of the catalyst surface without stopping the process and unloading the catalyst, which further increases the time and costs for studying the deactivation processes.

4. Until now, the mechanisms and kinetics of catalysts deactivation have not been fully studied, which makes it difficult to interpret the results of research and create mathematical models capable of predicting changes in the activity of catalysts in the process.

Interest to the problems of catalysts deactivation is increasing every year, as evidenced by many articles, monographs and conferences on this topic. So, over the past 15 years, the number of scientific research has increased by about 25-35%. As well as the kinetics of catalytic reactions, the kinetics of catalyst deactivation becomes more rigorous, based on the physico-chemical regularities of deactivation phenomena and their mechanisms.

The kinetics of deactivation is well studied for such phenomena as poisoning, sintering and coking. However, for most deactivation phenomena, which have significant effect on the deactivation of industrial catalysts, reliable mathematical descriptions have not yet been received, due to their complexity. Such phenomena include solid-phase transformations occurring in catalysts (phase transformations, phase segregation, phase-to-phase reactions, dissolution and slow sublimation, etc.) [28].

1.3 Recovery of the activity of dehydrogenation catalysts

The most common way to recover the activity of catalysts is the three-stage regeneration – coke burning, oxychlorination and sulphuration. Thus, the active component of the catalyst underwent consecutive release from the "blocking" of its coke structures, re-dispersion and stabilization. In this case, the oxychlorination step is mandatory, since it allows restoring the dispersion of the active catalyst component to the initial state. The repeated distribution of platinum over the surface has key value to the recovery of catalytic properties [29].

Thus, in [30] three different regeneration processes including hydrogen or nitrogen purging and coke burning were used to recover the Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalysts. It was found that the catalyst using hydrogen regeneration showed the best stability compared with those regenerated by nitrogen purging and coke-burning treatment. Hydrogen or nitrogen regeneration resulted in little impact on the size and structure of metal active center, retaining the effective Pt-Sn phase over the catalyst. Moreover, hydrogen regeneration not only removed the low dense components of the coke, but also altered the property of the residual coke through hydrogenation, leading to a higher mobility of coke, and thus a higher accessibility of the metal active centers. Nitrogen regeneration only removed the low dense components of the coke. Although coke-burning regeneration caused thorough coke removal, the catalyst showed poor stability due to metal agglomeration, phase segregation and the resulting large Pt₃Sn particle on the surface.

The authors [31] studied coke combustion kinetics on the deactivated catalysts for paraffin dehydrogenation by the thermogravimetry and differential thermogravimetry (TG–DTG) technique. The amount and H/C mole ratio of the coke were determined by the TG and elemental analysis. The results showed that three types of coke existed, which were located on the metal sites (C1) and the support sites surrounding (C2) and far from Pt (C3), respectively.

By its structure, the coke formed on the surface of the catalyst can have amorphous or graphitized structures depending on the C/H molar ratio in its composition. The structure of the formed coke will allow selecting the optimal conditions for its oxidation. If the C/H ratio is high (1.5-2.0), the coke will have graphitized structure and its oxidation needs to be carried out at high temperatures (about 800-900 °C) in order to achieve the maximum recovery of the active surface.

However, maintenance of such temperature modes is unacceptable, since this leads to sintering of nanodispersed particles of the active metal and irreversible deactivation of the Pt-catalyst. Such a catalyst can't be used in industrial process. The coke of the amorphous structure (C/H=0.2-1.0) is oxidized at temperatures of 500-550 °C while maintaining the structure of the catalyst. Thus, monitoring and carrying out in the optimal conditions of the regeneration process allow recovering active surface of the catalyst and prolonging its overall service life, which leads to an increase in the resource efficiency of production as a whole. This is especially true for processes with expensive catalysts, which include platinum catalysts for the process of dehydrogenation of paraffinic hydrocarbons.

The results of [32] showed that temperature increase during coke combustion can be effectively controlled with O₂ content lower than 1 %. The combustion temperature should be higher than 500 °C to burn all the coke and lower than 650 °C to avoid Pt sintering. Under optimal conditions, coke combustion results only in 92 % recovery of catalyst activity. Subsequent metals modification with 0.01 % wt. Pt addition can recover catalytic performance completely, paraffin conversion and olefin selectivity to the levels of fresh catalyst.

Recovery of activity of the catalyst is possible even in the process of its self-regeneration. "Self-regeneration" is the sequence of elementary stages leading to the recovery of active centers during the catalytic process under the action of the components of the initial reagents of the raw materials, rather than in a separate regeneration period. The existence of self-regeneration is characteristic for most

catalytic processes, accompanied by deactivation of catalysts. So, for example, to reduce the formation of coke on the surface of catalysts, some processes are carried out in excess of water vapor or hydrogen. These substances restore the catalytic properties of the active centers and, therefore, extend the regeneration cycles of the catalysts by 100-110 times. Thus, the deactivation of catalysts can be considered, in general, as a partially reversible process.

Technological conditions and equipment design of many processes are completely dictated by catalyst deactivation.

In industrial conditions, the dehydrogenation process is carried out with a gradual increase of temperature from 465 to 490 °C. At such high temperatures, the side reactions of synthesis of coke compounds occur, they adsorb to the active sites of the catalyst and reduce its activity. In this connection, it is necessary to raise the temperature in the reactor to maintain the desired yield of the target product [33].

The process of dehydrogenation of higher n-paraffins takes place in the gas phase, so the pressure has a direct effect on the efficiency of the process. During the dehydrogenation reaction, two moles of product are formed from one mole of substance, so, according to the Le Chatelier principle, increasing the pressure in the system will shift the chemical equilibrium towards the initial reagents and reduce the production of the target product. However, the pressure in the system is maintained at a sufficiently high level – at about 0.19-0.20 MPa. This is primarily due to the fact that maintaining this pressure in the reactor suppresses the coke formation reactions on the catalyst and prolongs its service life. The pressure in the reactor system is maintained by supplying a hydrogen-containing gas (HCG) [34].

Various methods are used to suppress the coke formation reactions. In the process of dehydrogenation, hydrogen-containing gas is fed to the reactor system to inhibit coke formation reactions on the catalyst surface [35]. One of the important parameters of these processes is the circulation frequency of the HCG. The circulation frequency of the HCG is the ratio of the volume of circulating gas (reduced to normal conditions) to the volume of raw material passing through the

reactor per unit time (m^3/m^3 of raw material) [33]. As the circulation frequency increases, the partial pressure of hydrogen vapors in the reactor system increases. The increase in the partial pressure of hydrogen reduces the intensity of coke formation reactions resulting in a longer catalyst life [36].

Circulation frequency of the HCG should be maintained at the optimum level. Low circulation frequency increases coke formation on the catalyst. However, an excessive increase in the circulation frequency of the HCG reduces the conversion depth, increases the load on the compressor equipment and the fuel consumption for heating the gas in the furnaces, thereby reducing the efficiency of the processes and increasing the operating costs of the industrial unit installation.

Another way to reduce coking reactions is to feed steam to the reactor system. Water vapor reacts with coke structure, thereby reducing the concentration of coke on the catalyst. This method of reducing the intensity of coke formation reactions is used in technologies for the production of styrene, lower and higher olefins [14].

The molar ratio of hydrogen/feedstock and the consumption of demineralized water in the reactor are two parameters, the balance of which determines the retention of catalyst activity and the stable productivity of the reactor.

By regulating and optimizing these parameters, the activity of the catalyst can be controlled. However, this method of controlling the deactivation of the catalyst adversely affects the conversion of raw materials, while the yield of side products and the operational economic costs increase.

HCG is used to reduce the rates of side reactions, thereby ensuring the preservation of the activity and prolongation of the service life of platinum catalyst.

Excess hydrogen in the reactor contributes to the partial hydrogenation of the coke structures formed on the surface of the catalyst. As a result of maintaining the specific surface area of the catalyst, the catalytic activity is maintained at a relatively constant level, allowing increase in the cycle length [36].

The hydrogen/feed molar ratio should be maintained at optimum level, since low molar ratio increases coke formation on the catalyst, and an excessively high

ratio reduces the conversion depth, increases the compressor load and fuel consumption for heating the gas in the furnaces, thereby reducing the efficiency of processes and increasing operational costs of the installation [37].

The process of dehydrogenation is carried out with an increase in temperature and constant molar ratio of hydrogen/feed. Under these conditions, the rates of coke formation reactions will increase in the reactor. It is possible to lower the intensity of these reactions and partially destruct the coke formed on the catalyst surface by supplying demineralized water to the reactor.

The supply of water to the reaction zone enhances the acid properties of the alumina support. Acidic properties determine the partial destruction of coke on the catalyst [36].

During the operation of the catalyst, the support loses its acid functions, as evidenced by the results of X-ray diffraction analysis of fresh (CD-F) and spent (CD-S) catalysts (table 1).

Table 1 – Phase composition of the dehydrogenation catalyst, % wt.

Phase\Sample	CD-F	CD-S
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ (hexagonal)	54.92	55.99
MgAl ₂ O ₄ (cubic)	12.12	15.73
Al ₂ O ₃ (rhombohedral)	9.82	2.34
Al ₂ O ₃ (gamma - trigonal)	0.30	0.10
SiO ₂ (tetragonal)	9.77	11.00
MgSiO ₃ (orthorhombic)	13.07	14.83

The supply of water to the reactor helps maintain the acid properties of the catalyst at a relatively constant level, while the water consumption is controlled in a certain way and is limited by the upper limit at various process temperatures.

It is necessary to maintain strictly defined moisture content in the reactor system. The lack of moisture will lead to increased deposition of coke on the catalyst and reduction in its service life. Excess moisture in the system is also undesirable. Water vapor is adsorbed on the catalyst and creates additional acid centers, which

will lead to enhanced reactions of cracking and the increase in the yield of light gases [38].

Thus, by ensuring constant consumption of hydrogen and increasing the supply of demineralized water to the reactor, it is possible to ensure stable operation of the catalyst and reduce the rate of its deactivation [39].

1.4 Setting the purpose and objectives of the study

The process of dehydrogenation of paraffinic hydrocarbons is in demand in the petrochemical industry. The process of dehydrogenation of higher paraffinic hydrocarbons is of the greatest interest. This process allows obtaining olefins of normal structure, which further, interacting with benzene, form linear alkyl benzenes (LAB) in the alkylation stage used in the production of synthetic detergents.

The process of dehydrogenation of higher paraffins is multicomponent and non-stationary (the composition of the feedstock and the technological conditions of the process are constantly changing), which adversely affects the properties of catalyst, thereby causing its deactivation by blocking the active centers by coke structures. Recovering the activity and selectivity of the catalyst in the regeneration process is a very complex and time-consuming process that requires the unloading of the catalyst and, consequently, the shutdown of production as a whole. Therefore, in order to save the resource of expensive platinum catalyst during the feedstock cycle, it becomes necessary to investigate the effect of technological conditions and catalyst composition on the duration and efficiency of the process, namely the yield of olefins and the coke content on catalyst surface.

Thus, the purpose of this study is to optimize operating mode of the plant by selecting optimal mode of water supply in order to save service life of platinum catalyst and improve the efficiency of the process.

It is necessary to solve the following main tasks to achieve this purpose:

1. Carry out a comparative analysis of the main indicators of the raw catalyst cycles.

2. To evaluate the influence of technological parameters on the cycle length and process efficiency.
3. To evaluate the influence of technological parameters on the coke formation and its structure, namely the ratio of H/C in the coke molecule.
4. To evaluate the influence of the composition of catalysts on the process of coke formation and its structure (H/C ratio).
5. Analyze the results of the thermogravimetric analysis of the catalyst samples and determine the ratio of H/C in the coke molecules formed on the surface of the catalysts.
6. To evaluate the spatial structure of coke molecules and estimate thermodynamic parameters in order to determine probability of oxidation reaction of these structures by water.
7. Use a computer modeling system to perform calculations and obtain optimum water consumption for the oxidation of various coke structures.