

**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
<b>Исследование и повышение эффективности процесса гидрокрекинга нефтяного сырья</b>

УДК 665.6.092.094.25

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ61	Зырянова Ирина Владимировна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Белинская Наталия Сергеевна	к.т.н.		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницина Зоя Васильевна	к.т.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Авдеева Ирина Ивановна	—		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Самборская Марина Анатольевна	к.т.н.		

Томск – 2018 г.

**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.  
(Подпись) \_\_\_\_\_ (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ  
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Магистерской диссертации
--------------------------

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

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ61	Зыряновой Ирине Владимировне

Тема работы:

<b>Исследование и повышение эффективности процесса гидрокрекинга нефтяного сырья</b>	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	1651/с от 13.03.18

Срок сдачи студентом выполненной работы:	01.06.18
--	----------

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<p><b>Исходные данные к работе</b></p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Объектами исследования являются: сырьё и продукты процесса гидрокрекинга, процесс гидрокрекинга.</p> <p>Сырьё процесса – ТВГО (Фракция 300 – 570 °С). Основным продуктом процесса является дизельная фракция 200 – 360 °С гидроочищенная.</p>
---	--

<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Обзор литературы <ol style="list-style-type: none"> <li>1.1. Современное состояние и перспективы развития процесса гидрокрекинга нефтяного сырья в России</li> <li>1.2. Процесс гидрокрекинга нефтяного сырья <ol style="list-style-type: none"> <li>1.2.1. Назначение, сырье и продукты процесса гидрокрекинга</li> <li>1.2.2. Катализаторы процесса гидрокрекинга</li> <li>1.2.3. Химизм и механизмы реакций процесса гидрокрекинга</li> <li>1.2.4. Дезактивация катализаторов гидрокрекинга</li> <li>1.2.5. Технологии процесса гидрокрекинга</li> </ol> </li> <li>1.3. Постановка цели и задач исследования</li> </ol> </li> <li>2. Объект и методы исследования <ol style="list-style-type: none"> <li>2.1. Объекты исследования</li> <li>2.2. Методы исследования <ol style="list-style-type: none"> <li>2.2.1. Ускоренный хроматографический метод определения группового состава фракций нефти</li> <li>2.2.2. Метод математического моделирования</li> </ol> </li> </ol> </li> <li>3. Расчеты и аналитика <ol style="list-style-type: none"> <li>3.1. Групповой состав сырья и продуктов процесса гидрокрекинга</li> <li>3.2. Исследование катализаторов процесса гидрокрекинга</li> <li>3.3. Математическая модель процесса гидрокрекинга</li> </ol> </li> <li>4. Результаты разработки</li> </ol>
<p><b>Перечень графического материала</b></p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>Презентация Раздаточный материал</p>
<p><b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b></p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p><b>Раздел</b></p>	<p><b>Консультант</b></p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Креницына Зоя Васильевна, к.т.н., доцент</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Авдеева Ирина Ивановна, ассистент</p>
<p>Иностранный язык</p>	<p>Щеголихина Юлия Викторовна, к.ф.н., старший преподаватель</p>
<p><b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b></p>	
<p>Литературный обзор</p>	
<p> </p>	
<p> </p>	

<p><b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной</b></p>	<p> </p>
---	----------

квалификационной работы по линейному графику	
--	--

**Задание выдал руководитель:**

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

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ61	Зырянова Ирина Владимировна		

**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  
 Период выполнения (осенний / весенний семестр 2017/2018 учебного года)

Форма представления работы:

Магистерская диссертация <small>(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)</small>
---

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

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

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
15.04.2018	Расчеты и аналитика	20
28.04.2018	Результаты разработки	20
03.05.2018	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	10
10.05.2018	Социальная ответственность	10
20.05.2018	Раздел ВКР на иностранном языке	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.		

## ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код	Результат обучения	Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон
P1	Осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, выработать стратегию действий	Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (УК-1 ОК-1, ОК-2, ОК-3), <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: 40.008 - «Специалист по организации и управлению научно-исследовательскими и опытно-конструкторскими работами», 40.033 - «Специалист по стратегическому и тактическому планированию и организации производства»
P2	Осуществлять управление проектом на всех этапах его жизненного цикла	Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (УК-2 ОПК-4, ОПК-5), <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: 40.008 - «Специалист по организации и управлению научно-исследовательскими и опытно-конструкторскими работами», 40.011 - «Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским работам», 40.033 - «Специалист по стратегическому и тактическому планированию и организации производства»,
P3	Организовывать и руководить работой команды, выработать командную стратегию для достижения цели	Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (УК-3 ОПК-2, ОПК-3, ПК-2, ПК-14), <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: 40.008 - «Специалист по организации и управлению научно-исследовательскими и опытно-конструкторскими работами», 40.011 - «Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским работам», 40.033 - «Специалист по стратегическому и тактическому планированию и организации производства»
P4	Применять современные коммуникативные технологии в том числе на иностранном (-ых) языке (-ах) для академического и профессионального взаимодействия	Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (УК-4 ОПК-1, ОПК-3, ПК-5), <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: 40.008 - «Специалист по организации и управлению научно-исследовательскими и опытно-конструкторскими работами», 40.011 - «Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским работам»
P5	Проводить анализ и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия	Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (УК-5, ОК-2, ОПК-2, ОПК-3, ПК-5), <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: 40.008 - «Специалист по организации и управлению научно-исследовательскими и опытно-конструкторскими работами»
P6	Определять и реализовывать приоритеты собственной деятельности, разрабатывать	Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (УК-6, ОК-1, ОК-3), <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и

	способы ее совершенствования на основе самооценки	<i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: 40.008 - «Специалист по организации и управлению научно-исследовательскими и опытно-конструкторскими работами»
P7	Формулировать, разрабатывать и реализовывать методы решения научно-исследовательских задач, в области ресурсоэффективности и инжиниринга нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производств представлять и защищать результаты	Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (УК-2, УК-3, ОПК -3, ПК-1, ПК-2, ПК-3, ПК-4, ПК-5, ПК-6, ПК-7, ПК-8, ПК-9, ПК-10, ПК-11, ПК-12, ПК-13, ПК-14, ПК-15, ПК-16, ПК-17), <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: 40.011- «Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским работам», 40.008 - «Специалист по организации и управлению научно-исследовательскими и опытно-конструкторскими работами» 26.014 – «Специалист в области разработки, сопровождения и интеграции технологических процессов и производств в области биотехнических систем и технологий»
P8	Проводить все стадии проектирования с использованием методов математического моделирования, коммерческих симуляторов и пакетов прикладных программ, в области ресурсоэффективности и инжиниринга нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производств	Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (УК-1, УК-2, ПК-18, ПК-19, ПК-20, ПК-21, ПК-22, ПК-23), <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: 40.011- «Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским работам», 40.008 - «Специалист по организации и управлению научно-исследовательскими и опытно-конструкторскими работами» 26.014 – «Специалист в области разработки, сопровождения и интеграции технологических процессов и производств в области биотехнических систем и технологий», 19.002 - «Специалист по химической переработке нефти и газа», 19.008 - «Специалист по диспетчерско-технологическому управлению нефтегазовой отрасли», 19.012 - «Специалист по оперативно-диспетчерскому управлению нефтегазовой отрасли»
P9	Разрабатывать учебно-методическую документацию, ставить новые лабораторные работы, проводить практические занятия по теме, ресурсоэффективности и инжиниринга нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производств	Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (УК-4, УК-5, ПК-25, ПК-26), <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: 01.004 - «Педагог профессионального обучения, профессионального образования и дополнительного профессионального образования»

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

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
2КМ61	Зыряновой Ирине Владимировне

<b>Школа</b>	<b>ИШПР</b>	<b>Отделение</b>	<b>Химической инженерии</b>
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»:**

<i>1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Бюджет научного исследования должен обеспечить полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов. В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям.
<i>2. Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	Дополнительная заработная плата – 12% от основной;  Районный коэффициент = 1,3;
<i>3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Ставка отчислений на социальные нужды – 27,1%

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

<i>1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	1.1 Потенциальные потребители результатов исследования;  1.2 Диаграмма Исикавы;  1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации;  1.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования
<i>2. Разработка устава научно-технического проекта</i>	Определение целей и результатов проекта, заинтересованных сторон, участников:  2.1. Устав проекта;  2.2. Организационная структура проекта;  2.3 Ограничения и допущения проекта
<i>3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	3.1. Иерархическая структура проекта  3.2. Контрольные события проекта



	3.3. План проекта 3.4. Бюджет научного исследования
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	4.1. Расчет интегральных показателей эффективности, оценка сравнительной эффективности проекта

**Перечень графического материала** (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Карта сегментирования рынка услуг
2. Диаграмма Исикавы
3. Календарный план работ проекта

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал консультант:**

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

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ61	Зырянова Ирина Владимировна		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 133 с., 10 рис., 37 табл., 47 источников, 3 прил.

Ключевые слова: ГИДРОКРЕКИНГ, ВАКУМНЫЙ ГАЗОЙЛЬ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ, КАТАЛИЗАТОР, ДЕЗАКТИВАЦИЯ.

Объектами исследования являются: сырьё и продукты процесса гидрокрекинга, процесс гидрокрекинга.

Целью работы является разработка математической модели процесса гидрокрекинга.

В процессе работы исследованы групповой состав сырья, продукта и факторы, влияющее на процесс гидрокрекинга, так же проводились расчеты на математической модели.

В результате исследования получены составы сырья и продукта процесса гидрокрекинга, термодинамические и кинетические параметры реакций процесса гидрокрекинга, разработана математическая модель.

Научная новизна полученных результатов выражена в новой схеме превращений углеводородов в процессе гидрокрекинга, значениях термодинамических и кинетических параметров реакций гидрокрекинга.

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

Степень внедрения: рекомендации по технологическим параметрам процесса гидрокрекинга переданы на промышленное предприятие.

Область применения: объекты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

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

В будущем планируется провести углубленное изучение дезактивации катализатора с целью увеличения его срока службы.

## Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

### Нормативные ссылки

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

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

### Определения

В данной работе применены следующие термины с соответствующими определениями:

**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.

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

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

## **Обозначения и сокращения**

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;

НПК – нефтеперерабатывающая компания;

ГК – гидрокрекинг;

ВГО – вакуумный газойль;

ТВГО – тяжелый вакуумный газойль;

ДТ – дизельное топливо;

ТНК – температура начала кипения;

ТКК – температура конца кипения;

ВСГ – водородсодержащий газ;

ДТЛ г/о – дизельная фракция 200-360 °С гидроочищенная;

ЖАХ – жидкостно-адсорбционная хроматография;

НФ – неподвижная фаза;

ПФ – подвижная фаза;

УВ – углеводороды;

ХТС – химико-технологическая система;

ИППУ СО РАН – Институт проблем переработки углеводородов  
Сибирского отделения Российской академии наук;

ИХНС РАН – Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева  
Российской академии наук;

ВНИИНП – Всероссийский научно-исследовательский институт по  
переработке нефти;

ПДК – предельно-допустимая концентрация.

## Оглавление

Введение.....	16
1 Обзор литературы .....	18
1.1 Современное состояние и перспективы развития процесса гидрокрекинга нефтяного сырья в России.....	19
1.2 Процесс гидрокрекинга нефтяного сырья .....	23
1.2.1 Назначение, сырье и продукты процесса гидрокрекинга .....	23
1.2.2 Катализаторы процесса гидрокрекинга .....	25
1.2.3 Химизм и механизмы реакций процесса гидрокрекинга.....	31
1.2.4 Дезактивация катализаторов гидрокрекинга.....	39
1.2.5 Технологии процесса гидрокрекинга.....	44
1.3 Постановка цели и задач исследования .....	48
2 Объект и методы исследования .....	50
2.1 Объекты исследования .....	50
2.2 Методы исследования.....	50
2.2.1 Ускоренный хроматографический метод определения группового состава фракций нефти.....	50
2.2.2 Метод математического моделирования .....	54
3 Расчеты и аналитика .....	56
3.1 Групповой состав сырья и продуктов процесса гидрокрекинга .....	56
3.2 Исследование катализаторов процесса гидрокрекинга.....	56
3.3 Математическая модель процесса гидрокрекинга .....	56
4 Результаты разработки .....	56
5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	57

5.1	Предпроектный анализ .....	57
5.1.1	Потенциальные потребители результатов исследования .....	57
5.1.2	Диаграмма Исикавы.....	59
5.1.3	Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	60
5.1.4	Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования.....	62
5.2	Инициация проекта .....	63
5.3	Планирование управления научно-техническим проектом.....	65
5.3.1	Иерархическая структура работ проекта .....	65
5.3.2	Контрольные события проекта .....	66
5.3.3	План проекта.....	67
5.3.4	Бюджет научного исследования .....	68
5.4	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	72
5.4.1	Оценка сравнительной эффективности исследования .....	72
6	Социальная ответственность .....	76
6.1	Анализ выявленных опасных и вредных факторов в рабочей зоне.....	76
6.1.1	Микроклимат производственных помещений .....	77
6.1.2	Освещение.....	78
6.1.3	Уровень акустического шума и вибрации.....	79
6.1.4	Содержание вредных химических веществ.....	80
6.1.5	Психофизические факторы .....	82
6.1.6	Электробезопасность .....	82
6.2	Коллективные и индивидуальные средства защиты .....	83
6.2.1	Средства коллективной защиты .....	84

6.2.2. Средства индивидуальной защиты.....	84
6.3 Охрана окружающей среды .....	85
6.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	88
6.5 Правовые и организационные вопросы безопасности .....	89
Заключение .....	91
Приложение А .....	93
Приложение Б.....	110
Список публикаций.....	112
Список использованных источников .....	112

## **Введение**

Повышение глубины переработки нефти – задача государственного значения, которая в настоящее время решается путем широкомасштабной модернизации нефтеперерабатывающих производств [1,2]. На современном этапе развития нефтеперерабатывающей промышленности повышение глубины переработки нефти достигается за счет введения в эксплуатацию гидрогенизационных процессов, включая процесс гидрокрекинга, позволяющего перерабатывать тяжелые вакуумные дистилляты и получать высокий выход качественных моторных топлив [3-5].

Исследованиями процесса гидрокрекинга нефтяного сырья занимаются следующие коллективы: научный коллектив Отделения химической инженерии Томского политехнического университета, ИППУ СО РАН, г. Омск, ИХНС РАН г. Москва, АО «ВНИИ НП», г. Москва и др.

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

**Цель работы** – разработка математической модели процесса гидрокрекинга.

Задачи работы включают:

1. Определение группового состава сырья и продуктов процесса ГК;
2. Исследование катализаторов процесса ГК;
3. Разработка математической модели процесса ГК;
4. Проведение расчетов на модели с целью выявления закономерностей протекания процесса ГК.

**Объектами исследования** являются сырьё и продукты процесса гидрокрекинга, процесс гидрокрекинга.



**Предметом исследования** являются кинетические и термодинамические закономерности протекания процесса гидрокрекинга, а также факторы, влияющие на процесс гидрокрекинга с помощью компьютерной моделирующей системы процесса, разработанной на основе математической модели рассматриваемого процесса.

Научная новизна полученных результатов заключается в новой схеме превращений углеводородов в процессе гидрокрекинга, значениях термодинамических и кинетических параметров реакций гидрокрекинга.

**Практическая значимость результатов работы** состоит в том, что разработанная модель может использоваться на промышленной установке для прогнозирования состава продуктов при текущем режиме, а также определять оптимальные параметры процесса в зависимости от состава сырья.

#### **Реализация и апробация работы**

Результаты исследований, проведенных в рамках магистерской диссертации, представлены на следующих научно-практических конференциях и симпозиумах: XXII Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2018 г.); XIX Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева (г. Томск, 2018 г.);

## 1 Обзор литературы

Актуальность углубления переработки нефти всё более возрастает в связи с возрастанием спроса на нефтепродукты высокого качества, со снижением прироста добычи нефти, увеличением затрат на добычу и транспортировку. Ограниченность запасов «традиционной нефти» ведёт к необходимости вовлечения в переработку тяжёлых и битумных нефтей [6].

При этом к характерным особенностям отечественной нефтеперерабатывающей промышленности можно отнести несоответствие качества получаемых нефтепродуктов мировому уровню и стратегическим целям государства вследствие низкой глубины переработки [7].

На сегодняшний день к основным негативным аспектам нефтепереработки относятся: средняя глубина переработки нефти составляет 79 % против 87 % в мире; индекс Нельсона составляет 4,4 против 6,7 в мире; качество и количество нефтепродуктов с высокой добавленной стоимостью значительно отстает от мирового.

Поэтому перед отечественными НПЗ встают такие стратегические задачи как, повышение глубины переработки углеводородного сырья, выхода светлых нефтепродуктов и их качества.

Для достижения этой цели необходимо строительство новых НПЗ, проводить реконструкцию и модернизацию имеющихся мощностей, внедрять современные процессы, такие как ГК, гидроочистка и каталитическая депарафинизация.

## **1.1 Современное состояние и перспективы развития процесса гидрокрекинга нефтяного сырья в России**

В развитии процессов, углубляющих переработку нефти, в частности ГК Россия отстает от среднемирового и европейского уровня в 4 – 7 раз [8].

Исходя из этого в планы нефтепромышленного комплекса на ближайшие пять лет входит строительство и модернизация тридцати установок глубокой переработки в том числе 15 установок ГК общей мощностью 28,6 млн. т/г.

С целью повышения эффективности переработки тяжелых нефтяных остатков в структуру переработки вводится процесс ГК ВГО, который, являясь вторичным процессом, позволяет выпускать широкий ассортимент продуктов. Заключается он в конверсии легких и тяжелых дистиллятов первичной переработки в смеси с ВСГ на комплексных катализаторах. Одним из основных направлений процесса является производство керосиновой и дизельной фракции.

Увеличение глубины переработки нефти, повышение качества выпускаемых нефтепродуктов, а также вовлечение в нефтепереработку всё более тяжелой и высокосернистой нефти обуславливает рост мощностей ГК [1].

В настоящее время на отечественных НПЗ функционируют семь установок ГК, из которых шесть работают по технологии ГК под давлением (15 – 17 МПа). ГК в мягких условиях (5 – 10 МПа) представлен лишь НПК в Рязани (2005 г.).

В 2014 – 2017 гг. в эксплуатацию были введены три комплекса глубокой переработки нефти, включающие установки ГК ВГО: «Киришинефтеоргсинтез» (ОАО «Сургутнефтегаз»), АО «ТАНЕКО» (г. Нижнекамск) – мощность каждого составляет 2,9 млн. т/г; ОАО «Лукойл» (г. Волгоград) – 3,5 млн. т/г.

В ходе модернизации, на Хабаровском НПЗ был введен в эксплуатацию современный комплекс ГК (2014 г.). Продолжается реконструкция установки гидрокрекинга на заводе «Уфанефтехим», которая должна завершиться после 2019 года.

В 2004 г. ГК с блоком гидродеароматизации ДТ реализован в Перми (ОАО «Лукойл») по технологии T-Star компании Техасо. В 2005 г. на ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез» (Ярославский НПЗ) был открыт комплекс ГК мощностью 2,14 млн. тонн в год.

В перспективе на 2018–2023 гг. в России намечено строительство и запуск установок ГК ВГО на ряде НПЗ, представленных в таблице 1.

Таблица 1.1 – Планируемые к вводу установки ГК ВГО

Компания	НПЗ	Мощность млн.т/г	Год запуска
ПАО «НК «Роснефть»»	Ачинский	2,0	2019-2020
	Комсомольский	2,0	2019
	Новокуйбышевский	2,0	2019-2020
	Рязанская НПК	2,2	2022-2027
	Туапсинский	4,0	2018-2019
ПАО АНК «Башнефть»	Уфанефтехим	1,3	2018
	Уфанефтехим	1,3+1,3	2019
ОАО «Газпром нефть»	Омский	2,0	2020
ПАО «Татнефть»	ОАО «ТАНЕКО»	1,8	2022
Независимые НПЗ	Ильский	0,9	2020
	Афипский	2,5	2020
	Антипинский	2,7	2023
	ОрскНОС	1,6	2018
	ОАО «ТАИФ»	1,0	2018

Преобладающая часть аппаратов, технологий и катализаторов, которые применены на российских нефтеперерабатывающих производствах, не являются отечественными разработками. В связи с этим в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» созданы научные основы синтеза катализаторов

гидрокрекинга, которые обеспечивают высокий выход светлых нефтепродуктов с улучшенными свойствами и качеством [10].

Катализаторы гидрокрекинга бифункциональны, т.е. имеют два типа активных центров: кислотные центры (цеолиты, алюмосиликаты и  $Al_2O_3$ ) и центры, отвечающие за гидрирование-дегидрирование (металлы – Ni, Co, Mo, W, редко Pt и Pd). Третьей составляющей является связующий компонент (кислотный компонент – оксид алюминия, алюмосиликаты; оксиды кремния, титана, циркония и др. [11]), задача которого обеспечить механическую прочность и пористую структуру [12].

Однако предлагаемые в настоящее время на рынке процессы гидропереработки на традиционных гетерогенных катализаторах вследствие использования тяжелого сырья, характеризуются комплексом недостатков, а именно низкой конверсией сырья, высоким давлением водорода, быстрой дезактивацией катализатора и блокировки его поверхности из-за быстро протекающих реакций коксования и накопления металлов на его поверхности [13].

Размер молекул, входящих в состав тяжелого нефтяного сырья (например, поликонденсированные ароматические структуры), превышает размеры пор катализатора, что в свою очередь приводит к диффузионным осложнениям, чрезмерному закоксовыванию катализатора, и как следствие его дезактивации, при транспорте объёмных молекул реагентов и продуктов реакций [14].

С учётом этой проблемы, в ИХНС РАН разработана технология производства микро-мезопористых цеолитных материалов на основе нанокристаллических цеолитов Y и BEA [10]. Использование наноразмерных частиц позволяет значительно снизить необходимое давление водорода и обеспечивает высокую конверсию [13].

Также были получены катализаторы на основе аморфных алюмосиликатов – NiMo / ККГ - АСС, NiW / ККГ - АСС (ИК СО РАН).

Высокая эффективность и преимущества данных катализаторов над известными коммерческими аналогами были подтверждены экспериментально. В настоящее время осуществляется подготовка к промышленному использованию процессов приготовления самих компонентов (цеолиты, алюмосиликаты) и катализаторов ГК ВГО [10].

Следующим вектором развития процесса является разработка и применение новых технологий ведения процесса преимущественно в трехфазном и движущимся слоев катализатора [13]. Достижения в этой области связаны с использованием системы переключающихся реакторов или защитных реакторов с движущимся слоем катализатора (например, OSCR и HYCON), которые могут обеспечить непрерывную замену катализатора в процессе эксплуатации [15].

Наиболее применяемыми технологиями гидропереработки, в которых реакторы имеют эбулиоскопический/движущийся слой катализатора, стали процессы LC - Fining (компания CLG) и H-Oil (компания Axens) [15].

Так же перспективным направлением является гидрокрекинг с суспендированным слоем по ряду причин: повышение эффективности глубокой переработки; возможность облагораживания и деме­таллизации тяжелого сырья различного элементного и группового состава. В настоящее время существует свыше десяти подобных технологий (например, процессы гидрокрекинга Eni Slurry Technology, CANMET – достигли стадии коммерциализации), которые находятся на различных этапах разработки и внедрения [10].

Основными лицензиарами современных процессов ГК ВГО являются Chevron Lummus, Axens, UOP. Гидрокрекингом нефтяных остатков занимаются UOP, Axens KBR, Chevron Lummus, ИНХС РАН [13].

Таким образом, на современном этапе развития нефтепереработки предприятия начали активное внедрение процесса ГК, что в значительной мере способствует росту степени углубления переработки нефти и улучшения качества получаемых продуктов, в частности ДТ, к которым

применяются соответствующие современные требования, изложенные в ГОСТ 305 - 2013, ГОСТ Р 52368 - 2005 (аналог евростандарта EN 590 - 2004), ГОСТ Р 55475 - 2013 [13]. Так же введутся работы по совершенствованию технологии процесса и разработки новых катализаторов.

## **1.2 Процесс гидрокрекинга нефтяного сырья**

### **1.2.1 Назначение, сырье и продукты процесса гидрокрекинга**

ГК – каталитический процесс переработки нефтяных дистиллятов и остатков при умеренных температурах и повышенных давлениях водорода на полифункциональных катализаторах, обладающих гидрирующими и кислотными свойствами [16].

ГК направлен на переработку широкого спектра углеводородного сырья, с целью получения высококачественных светлых нефтепродуктов путем подбора соответствующих катализаторов и технологических условий. Так же ГК применяется для улучшения качества масел, сырья крекинга и пиролиза, судового топлива [17].

В зависимости от степени конверсии сырья процессы ГК подразделяются на легкий (мягкий) и глубокий (жесткий). Степень конверсии в первом случае составляет 10-15 %, во втором – более 50 %

Перечень возможного сырья и соответствующих продуктов ГК представлен в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Сырье и продукты гидрокрекинга [8]

Сырье	Продукты
Прямогонные дистилляты	Сжиженный газ
ВГО	Автомобильные бензины, керосин, ДТ
Сырьё каталитического крекинга	Облагороженное сырьё
Газойли коксования	Реактивные топлива
Термические крекированные продукты	ДТ
Деасфальтизат	Котельное топливо

Сырье	Продукты
Бензиновые фракции: прямогонные и фракции вторичных процессов	Сырье для установок производства олефинов, смазочные масла

Наиболее широко распространённым сырьем для процесса ГК является легкий и тяжелый ВГО (продукты вакуумной дистилляции мазута), хотя в некоторых случаях могут использоваться тяжелые вторичные фракции процессов коксования и каталитического крекинга.

ВГО в условиях близким к стандартным представляет собой вязкую смесь УВ и гетероциклических соединений тёмно-коричневого цвета, которая имеет следующие свойствами: плотность – более 900 кг/м<sup>3</sup>, ТНК около 360 °С, ТКК – около 540 °С и выше. Высокая ТКК соответствует УВ C<sub>16</sub>-C<sub>50</sub> [9].

Учитывая вышесказанное, получение развёрнутой и детальной информации о составе ВГО традиционными аналитическими техниками практически невозможно [18].

В настоящее время к сырью процесса гидрокрекинга сформулированы следующие требования по содержанию дезактивирующих компонентов и коксуемости (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Требования к сырью процесса гидрокрекинга

Содержание компонентов и коксуемость	(не более)
Содержание азота, % (масс.)	0,12
Содержание тяжелых металлов Ni+V, г/т	3
Содержание асфальтенов, нерастворимых в гептане, % (масс.)	0,05
Коксуемость, % (масс.)	0,3

Состав сырья непосредственно влияет на качество и выход продуктов, а также на процессы коксообразования на катализаторе [19]. В полученных ГК керосиновой и дизельной фракциях – низкое содержание серы. Кроме того, керосиновая фракция характеризуется большим значением высоты некоптящего пламени, а дизельная фракция – высоким цетановым числом. Таким образом, керосиновая и дизельная фракции удовлетворяют



практически всем требованиям, предъявляемым к товарным продуктам, что делает их наиболее ценными продуктами гидрокрекинга [9].

### 1.2.2 Катализаторы процесса гидрокрекинга

Несмотря на похожий химический состав, в настоящее время разработано свыше 200 наименований катализаторов для гидропереработки нефтяных фракций. Такой широкий ассортимент является результатом целенаправленного поиска оптимального химического состава и природы модифицирующих элементов, а также разработкой пористой структуры и формы гранул катализаторов по отношению к конкретным процессам, учитывая требования потребителя [12].

Главная особенность катализаторов ГК состоит в том, что они содержат два типа активных центров: кислотные центры, ответственные за изомеризацию и разрыв C — C связей высокомолекулярных УВ, и центры, ответственные за гидрирование ароматических и ненасыщенных УВ и гидрогенолиз гетероатомных соединений. Такое сочетание центров разной природы возможно за счет использования нанесенных NiMo/CoMo/NiW систем с носителями, содержащими цеолиты или аморфные алюмосиликаты (ААС). На второй стадии гидрокрекинга при работе с сырьем, которое практически и не содержит серу (как правило, менее 10 ppm), возможно также использование несulfидированных катализаторов, содержащих Pt или Pd на кислотном носителе.

Пористая структура катализаторов представлена микропорами и мезопорами, которые в свою очередь образуют транспортные поры. Классификация пор по размеру (IUPAC) включает следующие типы пор: Микропоры – более 50 нм, мезопоры – 2 – 50 нм, микропоры – менее 2 нм.

Цеолиты – это переходно пористые, микропористые адсорбенты с повышенной энергией адсорбции [20]. Микропоры (5 – 10 Å) нужны, в

частности, не для проведения катализа, а для стадии адсорбции. Мезопоры катализатора нужны для катализа, их размеры составляют 15 – 2000 Å. Это «артерии», по которым осуществляется подвод вещества к микропорам.

Однако размер молекул, входящих в состав тяжелого нефтяного сырья (полинафтены, поликонденсированные ароматические соединения и др.), превышает размер пор таких катализаторов. Это приводит к диффузионным ограничениям и возрастанию влияния массопереноса, затрудняющих протекание реакций с участием громоздких молекул и чрезмерному коксованию катализатора. Вместе с тем, «маленькие» молекулы, образующиеся в ходе первичного крекинга нефтяного сырья, диффундируют в микропоры катализатора и подвергаются дальнейшему крекингу до газообразных продуктов. Более того, катализаторы на основе цеолитов очень чувствительны к присутствию гетероатомных соединений в сырье и быстро дезактивируются [14].

В зависимости от используемого кислотного компонента, который вносит основной вклад в реакции крекинга и изомеризации, катализаторы ГК ВГО можно разделить на два типа, катализаторы на основе носителей с ААС и катализаторы на основе цеолитсодержащих носителей. Также возможно совместное использование ААС и цеолитов в составе катализатора [10].

Аморфные алюмосиликаты широко используются в качестве компонента катализаторов ГК, поскольку они характеризуются большой удельной площадью поверхности и большим объемом пор, а также имеют как брэнстедовские, так и льюисовские кислотные центры на своей поверхности. Свойства ААС задаются способом его приготовления, условиями синтеза и природой соединений кремния и алюминия, являющихся исходными реагентами для синтеза, а также условиями отмывки и последующей термообработки. Катализаторы гидрокрекинга на основе ААС менее активны, чем катализаторы на основе цеолитов, однако более устойчивы к гетероатомным соединениям сырья и могут быть использованы в гидрокрекинге ВГО без его предварительной глубокой гидроочистки.

Кроме того, они проявляют более высокую селективность по отношению к средним дистиллятам. При применении катализаторов АСС не возникает проблема молекулярно-ситового эффекта, за которой следуют снижение скорости степени превращения молекул больших размеров и селективности [9].

В работе [10] описана схема получения NiMo/КГК-АСС и NiW-/КГК-АСС катализаторов гидрокрекинга на основе ААС, и результаты эксперимента (испытания при температуре 405–420 °С, давлении 16 МПа, сырьё – прямогонный ВГО). Оптимальное соотношение Si/Al составило 0,9. При температуре процесса 420 °С выход среднедистиллятной фракции на вольфрамсодержащем катализаторе превышает 80 % мас., что более чем на 10 % мас. выше по сравнению с катализатором NiMo/КГК-ААС. При этом содержание серы в целевом продукте при использовании катализатора составляет менее 10 ppm. Таким образом, катализатор NiW/КГК-ААС обеспечивает получение с высокими селективностью и выходом целевого продукта гидрокрекинга – малосернистых среднедистиллятных фракций.

В статье [14] проведено исследование активности и селективности биметаллического Ni – Mo сульфидного катализатора на основе мезопористого алюмосиликата Al – HMS с соотношением Si / Al=10 в процессе гидрокрекинга ВГО (ТКК 530 °С) в реакторе со стационарным слоем катализатора. Показано, что указанный катализатор в интервале температур 380 – 450 °С и при давлении водорода 5 МПа обеспечивает конверсию тяжелой части углеводородного сырья в топливные фракции с высокой селективностью по средним дистиллятам и позволяет снизить содержание серы в жидких продуктах гидрокрекинга.

Благодаря наличию в структуре атомов Al, связанных с гидроксильными группами, которые являются брэнстедовскими кислотными центрами, высокой площади удельной поверхности (около 1200 м<sup>2</sup>/г) и достаточному размеру пор, обеспечивается высокая адсорбционная емкость катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов по отношению к

сернистым соединениям, содержащимся в сырье (тиофен, бензотиофен и его алкильные производные), в результате чего достигается высокая скорость реакции гидродесульфуризации. Таким образом, использование этих мезопористых структур в качестве носителей катализаторов ГК представляется весьма перспективным.

В настоящее время цеолитная составляющая входит в состав большинства современных катализаторов гидрокрекинга [12]: UOP-DHC-20, DHC-32, DHC-8, HC-26, HC-39; Shell-S-753, S-703; Chevron-ICR-126, ICR-136, ICR-139, ICR-142, ICR-147, ICR-150, ICR-210, ICR-220; ВНИИ НП-ГКО-1, АНМЦ-1. В составе носителей для катализаторов гидрокрекинга чаще всего используется ультрастабильный цеолит Y в H- или P3Э-форме. Предпринимаются также многочисленные попытки использовать другие типы цеолитов: цеолит бета, морденит, ZSM - 5.

Цеолитсодержащие катализаторы обладают более высокой крекирующей активностью по сравнению с катализаторами на основе ААС, обусловленной кислотностью цеолитов, что позволяет увеличить глубину переработки ВГО. При использовании цеолитсодержащих катализаторов требуется более глубокая предварительная гидроочистка сырья в связи с тем, что гетероатомные соединения серы и азота сильно ингибируют кислотную функцию цеолитов и снижают эффективность их работы.

Различают два типа цеолитсодержащих катализаторов ГК ВГО: со средней и высокой кислотностью цеолита. Варьируя соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в каркасе цеолита, можно получать катализаторы обоих типов и таким образом варьировать селективность по продуктам гидрокрекинга (бензин, керосин, дизельная фракция). Оптимальная кислотность цеолита для катализаторов гидрокрекинга обеспечивается при соотношении  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в каркасе цеолита не менее 20. Помимо кислотности цеолитов важную роль при переработке тяжелых нефтяных фракций играет доступность активных центров. Эффективный диаметр пор в цеолитах Y и BEA близок к 0,7 нм, что создает диффузионные ограничения для транспорта объемных молекул

сырья к активным центрам цеолита. Для увеличения доступности активных центров необходимо сформировать транспортные мезопоры или уменьшить размер кристаллитов, увеличив тем самым соотношение внешней поверхности к внутренней. Это уменьшает внутридиффузионные ограничения и обеспечивает доступ больших молекул сырья к кислотным центрам цеолита, увеличивая активность и уменьшая вероятность протекания вторичных реакций крекинга.

Разработка цеолитных материалов для катализаторов гидрокрекинга ведется в ИППУ СО РАН и ИНХС РАН. Предварительное тестирование цеолитсодержащих катализаторов ГК ВГО проводилось в однопроходном режиме с пакетной последовательной загрузкой катализаторов. Испытания проводили при температурах 390 и 410 °С, давлении 16,0 МПа. При температуре 410 °С конверсия ВГО находится на уровне 80 %, а выход целевой среднестиллятной фракции превышает 55 мас. %. При этом содержание серы в целевом продукте не превышает 10 ppm [10].

В работе [9] были проведены масштабные исследования различных модификаций NiMo (например, NiMo/ААС-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах, приготовленных с использованием лимонной кислоты [17]) катализаторов ГК ВГО. Один из рассматриваемых вопросов – влияние природы металла (Mo и W) на каталитические свойства катализаторов: показано, что NiMo катализатор гидрокрекинга, содержащий цеолит Y, за счет большей силы БКЦ обладает более высокой активностью в гидрокрекинге, чем NiMo катализаторы на основе ААС. Однако обладает более низкой селективностью к дизельной фракции; NiW и NiMo катализаторы на основе аморфных алюмосиликатов независимо от природы металла имеют одинаковую активность в гидрокрекинге, а в случае катализаторов на основе цеолита Y NiMo катализатор имеет большую активность в гидрокрекинге, чем NiW аналог. Было показано, что NiMo катализатор обладает большей активностью в гидрообессеривании и несколько меньшей гидрирующей активностью, чем NiW катализатор. Был разработана методика получения катализатора ГК,

который превосходит зарубежные аналоги и позволяет получать при однопроходном ГК ВГО дизельную фракцию, содержащую менее 10 ppm серы, с выходом более 70 % масс.

Так же катализаторы ГК тяжелого сырья на основе цеолитов были разработаны компаниями, указанными в таблице 1.4.

Таблице 1.4 – Разработчики цеолитных катализаторов [12]

Компания разработчик катализатора	Условия	
	Температура, °С	Давление, атм
UOP LLC	232–454	51–240
Basf Catalysts LLC	340–565	104–440
Shell («массивный катализатор»):	300–450 °С	80–200
Nippon Oil Corporation	250–400	20–50
ОАО ВНИИНП	340–430	30-100

С целью предотвращения дезактивации цеолита в катализаторе ГК сырье предварительно подвергают гидроочистке от сернистых, азотистых, смолистых и частично полициклических ароматических соединений в отдельном реакторе или части реактора ГК [12].

Основные особенности катализаторов: аморфные катализаторы – максимальный выход дистиллятов, максимальный выход ДТ, более стабильный выход, сниженное потребление водорода; цеолитсодержащие катализаторы (с предварительной подготовкой сырья) – гибкий выбор целевых продуктов, максимальный выход реактивного топлива, увеличенный цикл работы катализаторов, сниженное расчётное давление.

Катализаторы выпускаются, в основном, в виде экструдатов или иногда в виде микросфер с размером частиц 1–2 мм.

Современные катализаторы гидроочистки ВГО представляют собой нанесённые системы, где в качестве активного компонента выступают сульфиды Ni(Co) и Mo(W). Наиболее часто для глубокой гидроочистки ВГО в качестве активных металлов используют Ni–Mo комплекс, главным образом благодаря более высокой по сравнению CoMo–содержащими

катализаторами гидрирующей активности. Катализаторы на основе Ni–W практически не используются в процессе гидроочистки ВГО, так как они уступают по активности в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования более традиционным Co–Mo и Ni–Mo системам [10].

### 1.2.3 Химизм и механизмы реакций процесса гидрокрекинга

Процесс гидрокрекинга представляет собой совокупность параллельных и последовательно протекающих реакций. Соотношение основных реакций и их интенсивность в значительной степени определяются типом и избирательностью действия катализаторов, природой и составом исходного сырья, а также рабочими условиями процесса [21, 22]. Помимо реакций, приводящих к изменению фракционного состава сырья, протекают реакции, приводящие к улучшению качества получаемых продуктов.

Важнейшими реакциями гидрокрекинга являются [9]:

- гидрокрекинг парафинов (разрыв -C-C- связи с образованием соединений меньшей молекулярной массы);
- гидрирование ароматики (моно-, би-, полициклические соединения);
- гидрирование присутствующих в сырье, а также вновь образовавшихся ненасыщенных УВ;
- гидродеалкилирование ароматических колец (отщепление алифатического радикала от бензольного кольца);
- полимеризация и коксообразование с отложением кокса на поверхности катализатора и в его порах;
- гидрогенолиз, сернистых и азотистых соединений по связям C–O, C–S и C–N;
- разложение металлоорганических соединений.

На кислотных и бифункциональных катализаторах парафины подвергаются крекингу и изомеризации по гетерокаталитическому механизму. Вначале на активных центрах гидрирования – дегидрирования происходит дегидрирование УВ с образованием олефинов. Олефины далее легко превращаются в карб-катионы (промежуточные углеводородные соединения, обладающее зарядом) на кислотных центрах катализатора и инициируют цепной карбокатионный процесс [21].

Скорость ГК при этом также возрастает с увеличением молекулярной массы парафинов. Изопарафины с третичными углеродными атомами подвергаются крекингу со значительно большей скоростью, чем парафины нормального строения.

Гидрокрекинг н-парафинов на бифункциональном катализаторе проходит по следующим стадиям:

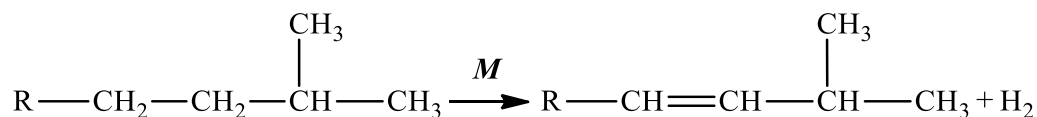
- Адсорбция н-парафинов на металлических центрах;
- Дегидрогенизация с образованием н-олефинов;
- Десорбция с металлических центров и диффузия к кислотным центрам;
- Скелетная изомеризация и/или крекинг олефинов на кислотных центрах через промежуточные карбоний ионы;
- Десорбция образовавшихся олефинов с кислотных центров и диффузия к металлическим центрам;
- Гидрирование данных олефинов (н- и изо-) на металлических центрах;
- Десорбция полученных парафинов.

Реакции ГК и изомеризации осуществляются по карбокатионному механизму, состоящему из нескольких стадий. Во-первых, протекает дегидрирование на металлическом центре катализатора с образованием олефинов, которые начинают присоединять протоны на кислотных центрах с образованием карбокатионов. Через олефины протекают реакции циклизации, изомеризации и крекинга с образованием более стабильных

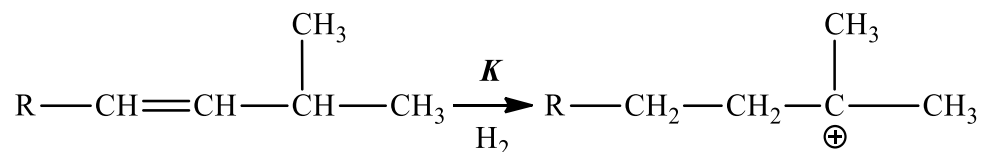


третичных карбокатионов. Карбениевый ион возвращает протон и образует промежуточный олефиновый продукт, который гидрируется на металлическом центре и десорбируется с поверхности катализатора [13]:

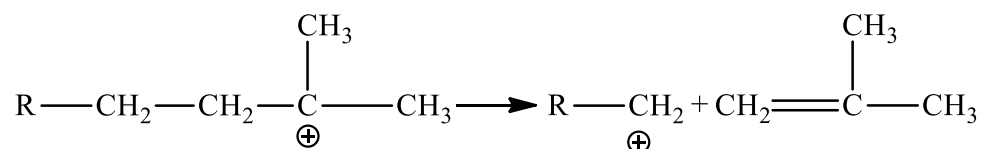
1) Образование олефина:



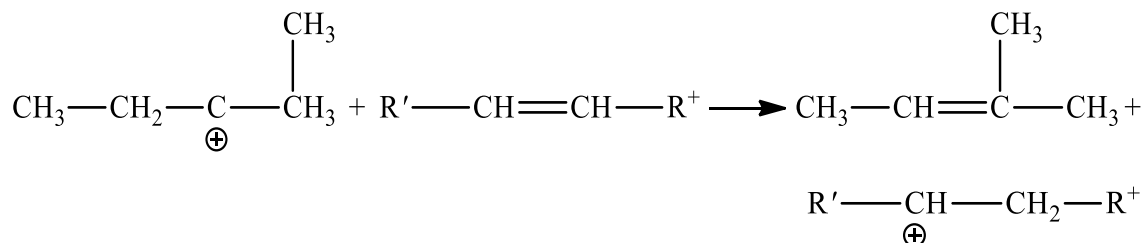
2) Образование третичного карбокатиона:



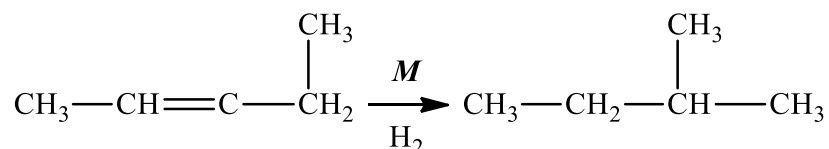
3) Крекинг на кислотном центре:



4) Карбокатион реагирует с олефином:



5) Гидрирование олефина:



M – металлический центр; K – кислотный центр.

Так же в работе [9] упомянут механизм гидрокрекинга с участием спилловера водорода. В отличие от классического механизма ГК, в механизме с участием спилловера водорода карбениевый ион образуется не в результате взаимодействия олефина с кислотным центром, а в результате

взаимодействия углеводородного субстрата с активной водородной частицей, а затем с кислотным центром. Показано, что благодаря спilloверу водорода осуществляется защита кислотного компонента от отложений кокса.

Олефиновые УВ, присутствующие в сырье и образующиеся в результате разложения, насыщаются  $H_2$ , молекулы которого активируются на поверхности катализатора, превращаясь в протон  $H^+$ . Олефины на кислотных центрах катализатора превращаются в карбокатионы и вступают в реакции, характерные для этих частиц. Они изомеризируются и подвергаются  $\beta$ -распаду. Одновременно на гидрирующих центрах происходит насыщение олефинов – как исходных, так и образовавшихся при распаде (рис. 1.1) [21]:

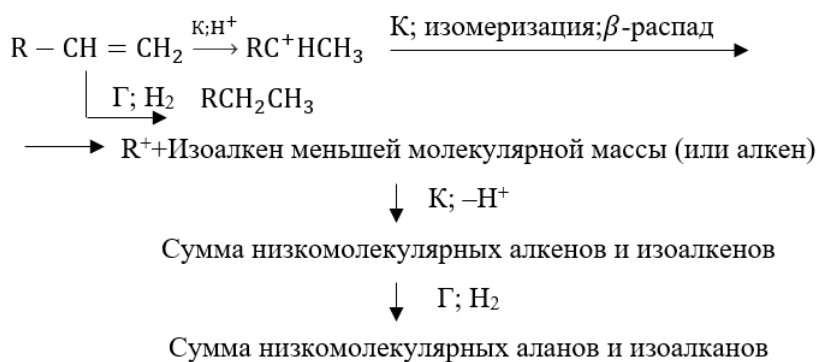


Рисунок 1.1 – Механизм гидрокрекинга олефинов

$K$  – кислотный центр катализатора;  $\Gamma$  – активный центр гидрирования-дегидрирования.

Соотношение скоростей реакций гидрирования олефинов и превращения их по ионному пути определяет активность катализатора. На катализаторах с высокой кислотной активностью скорость изомеризации и распада ионов выше скорости насыщения. Это приводит к образованию низкомолекулярных разветвленных соединений, главным образом изобутана. На катализаторах с высокой гидрирующей активностью происходит интенсивное насыщение олефинов, в результате чего образуются парафины с большой молекулярной массой и незначительной степенью изомеризованности. Полнота гидрирования олефинов зависит также от их молекулярной массы и режима процесса. Скорость гидрирования

уменьшается с увеличением числа атомов углерода в молекуле непредельного соединения.

Превращения незамещенных и метилзамещенных мононафтены в присутствии гидрирующих катализаторов заключаются главным образом в гидрогенолизе – расщеплении кольца по связям, определяемым катализатором, за которым следует насыщение обоих концов образовавшегося осколка. На бифункциональных катализаторах, с относительно низкой кислотной активностью разрыв происходит по С–С-связи преимущественно в  $\beta$ -положении по отношению к заместителю, что объясняется образованием третичного карбкатиона и его распадом по  $\beta$ -связи.

На катализаторах с высокой кислотностью и низкой гидрирующей активностью протекают в основном реакции изомеризации шестичленных нафтенов в пятичленные и по положению заместителей. Расщепление кольца происходит лишь в небольшой степени. Высокая устойчивость нафтеновых колец при гидрокрекинге на катализаторах с высокой кислотной активностью объясняется тем, что для образующегося при распаде кольца карбкатиона обратная реакция протекает быстрее чем дальнейший  $\beta$ -распад или стабилизация за счет отрыва гидрид-иона от исходной молекулы (рис. 1.2):

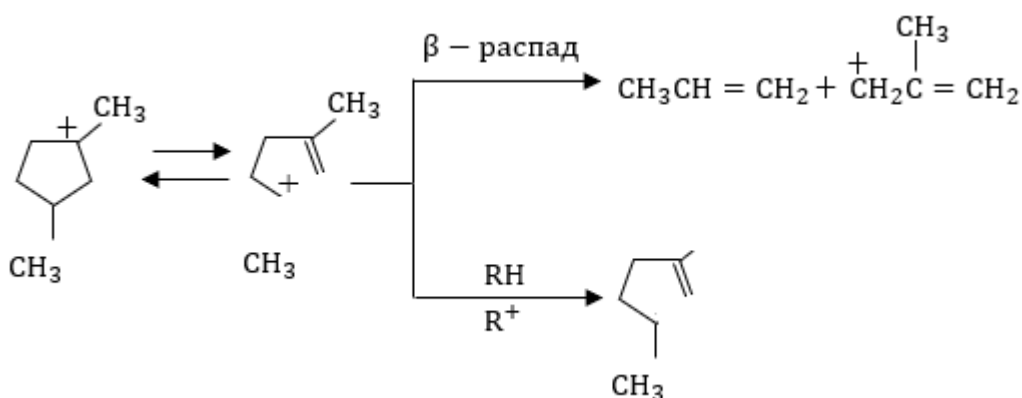
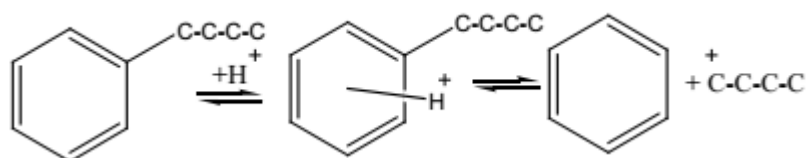


Рисунок 1.2 – Механизм гидрокрекинга нафтенов

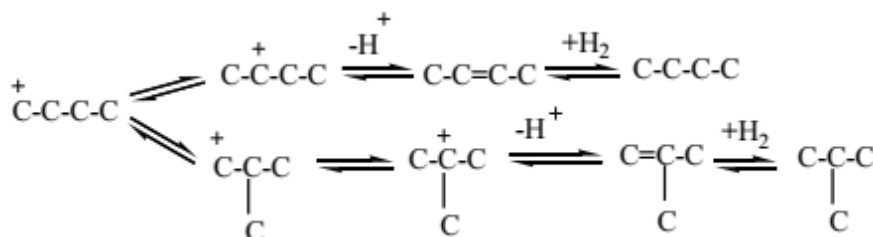
Нафтены с длинными алкильными боковыми цепями в условиях гидрокрекинга подвергаются главным образом изомеризации и распаду

алкильных заместителей. Бициклические нафетены превращаются в моноциклические с высоким выходом производных пентана.

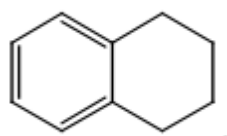
Для моноциклических алкилзамещенных ароматических соединений в условиях гидрокрекинга наиболее характерны реакции гидродеалкилирования. По мере увеличения числа заместителей в кольце и ростом их молекулярной массы скорость реакции деалкилирования быстро возрастает. Одновременно с деалкилированием в процессе ГК ароматических соединений протекают реакции перераспределения алкильных групп. Механизм деалкилирования можно представить следующей схемой [22]:



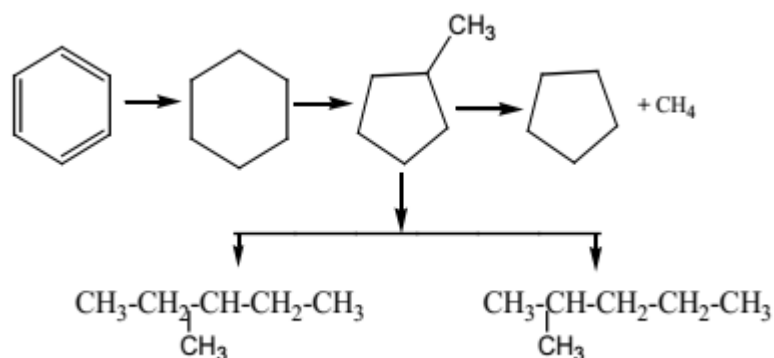
Образующийся карбокатион изомеризуется или стабилизируется:



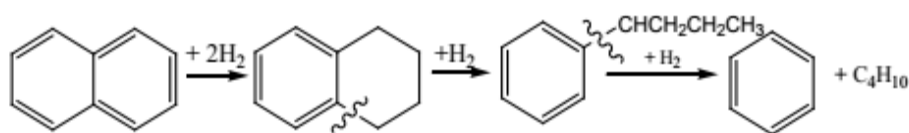
Кроме того, возможна внутримолекулярная конденсация с образованием тетралина:



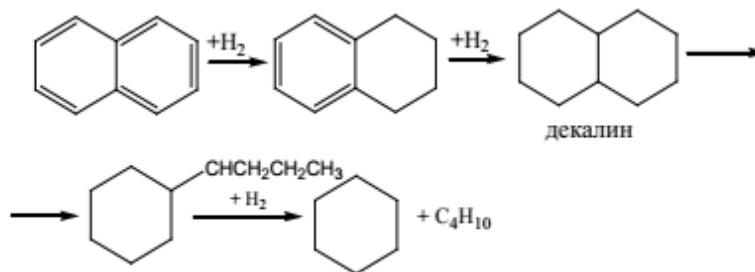
На катализаторах, обладающих сильной гидрирующей функцией, превращение голядерных ароматических соединений протекает по следующей схеме:



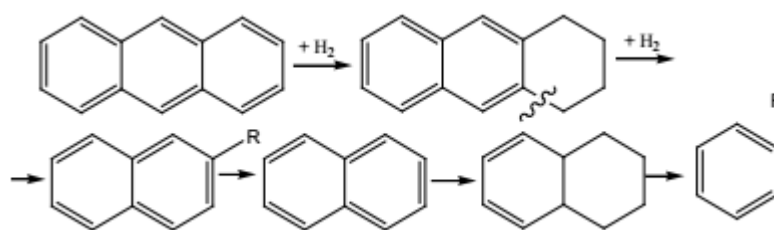
Основной реакцией бициклических ароматических соединений (например, нафталина) на катализаторах, обладающих средними гидрирующими функциями, является насыщение одного кольца. Получающийся при этом тетралин подвергается крекингу с образованием алкилбензола, бутана, бензола:



Реакция также может протекать по другому пути:

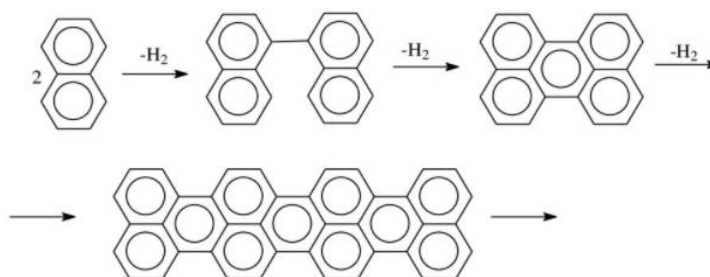


Полициклические конденсированные ароматические соединения подвергаются гидрированию с образованием нафтенно-ароматических соединений. Конденсированные системы претерпевают наиболее полное превращение с последовательным гидрированием и разрушением образующихся нафтеновых колец. Наиболее трудно гидрируется последнее ядро.



Таким образом, при ГК, в зависимости от свойств катализатора, расщепление цепей и колец может происходить как посвободно-радикальному механизму, так и через образование карбокатионов. С повышением температуры процесса, если давление водорода недостаточно велико, одновременно с разрывом связей С – С происходит и разрыв С – Н, что сопровождается выделением водорода и образованием олефинов и ароматических соединений.

Образование кокса протекает по следующей схеме:



Вследствие присутствия достаточного количества водорода полимеризация с образованием смол, из которых образуются коксогенные структуры, замедляется.

Таким образом, основные реакции ГК приведены в таблице 1.5 [23].

Таблица 1.5 – Основные реакции и продукты ГК УВ нефтяного сырья

Исходные УВ	Реакции	Образующиеся УВ
Парафиновые	Изомеризация, разрыв цепи	Низкокипящие парафиновые УВ
Нафтеновые моноциклические	Изомеризация, гидродеалкилирование	Циклопентаны С <sub>6</sub> –С <sub>8</sub> и низкокипящие парафины
Нафтеновые бициклические	Раскрытие кольца, изомеризация, гидродеалкилирование	
Алкилароматические	Изомеризация, диспропорционирование, гидродеалкилирование,	Алкилароматические С <sub>8</sub> –С <sub>9</sub> , низкокипящие изопарафиновые и

Исходные УВ	Реакции	Образующиеся УВ
	гидрирование	нафтеновые
Нафтено-ароматические	Раскрытие кольца	
Полициклические ароматические	Гидрирование	
Олефиновые	Изомеризация, разрыв цепи, гидрирование	Низкокипящие парафиновые изостроения

Значительные изменения при гидрокрекинге претерпевают сернистые и азотистые соединения и металлоорганические комплексы. Компоненты нефти и нефтепродуктов, содержащие серу, представлены многими классами соединений. Это в первую очередь меркаптаны, сульфиды, дисульфиды. У меркаптанов, сульфидов и дисульфидов возможна прямая деструкция связи C – S с образованием сероводорода и соответствующего УВ.

Наибольшую трудность при ГК представляет удаление азотистых соединений. В процессе ГК азотистые соединения частично превращаются в азотсодержащие соединения меньшей молекулярной массы, которые концентрируются в продуктах, особенно в дизельных фракциях. Азотистые соединения придают нестабильность продуктам ГК.

Кислородные соединения нефти при ГК претерпевают практически полное превращение. При этом образуются соответствующие УВ и вода по реакции:



Почти полностью происходит гидрогенолиз металлоорганических соединений; однако во всех случаях металлы отлагаются на катализаторе, что необратимо снижает его активность.

#### 1.2.4 Дезактивация катализаторов гидрокрекинга

Дезактивация катализатора – главная проблема каталитических промышленных процессов. Она поглощает до 90 % всех средств на разработку и эксплуатацию каталитических процессов. Снижение активности

катализатора является эквивалентным снижению мощности установок, снижению селективности – перерасходу сырья и энергии, снижению качества целевого продукта. Поиск решения данной проблемы затруднен как экспериментальными, так и методологическими трудностями. Кинетические эксперименты – длительны, затратны, иногда невозможны. Дезактивация обычно вызывается одновременно несколькими явлениями (отравление, спекание, закоксование и др.). Необходимость в надежных моделях дезактивации исключительно высока, возможно, даже выше, чем в кинетике целевых реакций, т.к. экспериментально определить оптимальный режим эксплуатации катализатора слишком затратно.

Одна из основных и часто решающих проблем производства – это дезактивация катализатора вследствие отравления серо- и азотсодержащими соединениями, а также вследствие коксообразования. Катализаторы процесса весьма требовательны к содержанию серы в сырьевых фракциях. В связи с этим для обеспечения требуемого качества продуктов и продолжительной работы на промышленных установках катализатор гидрокрекинга комбинируют с катализатором гидроочистки. Стадии гетерогенного каталитического процесса включают в себя [24]:

- Диффузию к внешней поверхности катализатора;
- Диффузию к внутренней поверхности катализатора;
- Адсорбцию реагентов (физическую и химическую);
- Химическую реакцию на поверхности;
- Десорбцию продуктов с поверхности;
- Диффузию продуктов внутри пор катализатора к поверхности зерна;
- Диффузию продуктов с поверхности зерна в газ, окружающий катализатор.

Промышленный катализатор имеет три важнейших свойства: активность, селективность и стабильность. Активность катализатора характеризует удельную скорость химической реакции под действием катализатора, селективность – выход целевого продукта относительно



побочных на данном катализаторе, а стабильность – устойчивость этих показателей в течение срока жизни катализатора. Активность катализатора является регулируемым свойством – в зависимости от баланса металлических и кислотных активных центров, отвечающих за разные механизмы реакций, возможно получить катализатор с большим сроком службы [24].

Деактивация катализатора происходит как по причинам механизма и кинетики самих реакций, так и в результате присутствия в сырье отравляющих ядов и старения катализатора. Выделяется три основные причины деактивации катализатора: спекание или термическая деактивация, отравление и блокировка активных центров коксом [20].

Спекание частиц катализатора происходит со временем, вследствие высоких температур в реакторе, а также присутствия водорода. Спекание может приводить не только к уменьшению поверхности носителя, но и к «коалесценции» или потере дисперсности кристаллитов металла [25].

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

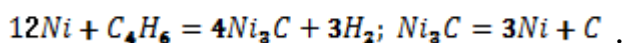
Образование кокса, содержащего кроме углерода, значительные количества водорода, следы кислорода, серы, азота и металлов, является наиболее распространенным видом блокировки поверхности катализатора, который приводит к его деактивации. Процессом другого вида, приводящим к блокировке поверхности, является отложение металлоорганических соединений, содержащихся в нефтяных остатках (ванадиевые, никелевые и железные соли органических кислот), образующихся при ГК.

Важно подчеркнуть, что коксовые отложения, как правило, образуются не из примесей, а из исходного сырья. Их формирование на поверхности катализатора обусловлено термодинамикой и кинетикой основных реакций. Из-за этой генетической связи с основной реакцией блокировка коксом не может быть исключена или заметно уменьшена путем

тщательной очистки сырья. Однако, процесс коксообразования может быть минимизирован.

Автор [25] описывает следующие механизмы коксообразования: консекутивный (включает реакции полимеризации и конденсации) и механизм карбидного цикла.

Образование кокса (характерен для катализаторов, содержащих металлы – Ni, Fe, Co, Cr) по схеме карбидного цикла реализуется путем прямого разложения УВ на углерод и водород или на углерод и более легкие УВ; этот путь может реализоваться и через промежуточное взаимодействие УВ с катализаторами. Такой кокс имеет структуру, близкую к графитовой. Упрощенный пример образования углерода через карбиды [20]:



Исходя из консекутивной схемы образования кокса по карбоний–ионному механизму, протекает, через образование ароматических УВ. Через стадию дегидрирования нафтенов образуются продукты полууплотнения, также происходит полимеризация моноароматических соединений. Выключение активных центров с поверхности катализатора происходит уже при образовании предшественников кокса. При исследовании процесса коксообразования большое значение имеет не столько механизм образования кокса, а механизм и кинетика дезактивации катализатора при его отложении.

При дезактивации катализатора отложением кокса можно определить математическую модель зависимости активности от концентрации кокса. При этом модель можно записать как функцию от любой причины дезактивации, необязательно концентрации кокса [24]:

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

Модель Левеншпиля, полученная после интегрирования этого уравнения, представляет собой функцию времени и условий работы катализатора  $a = F(C, T, t)$ . Общая линейная зависимость для активности принята как [19]:

$$a = 1 - \gamma C_c,$$

где  $\gamma$  – это отношение 1 к максимальной концентрации кокса  $C_c$ . Данная зависимость означает, что толщина слоя кокса является постоянной на протяжении всего периода работы катализатора.

Характеристики коксовых отложений на катализаторах зависят от условий образования и могут изменяться в широких пределах по химическому составу, структуре, дисперсности и распределению на каталитической поверхности. Заранее данные характеристики определить практически невозможно, достоверные результаты могут быть получены лишь путем экспериментального определения в каждом конкретном случае [25].

В реальности, на нанесенных катализаторах существует большая неоднородность коксообразования на металле. Большинство исследователей делят типы коксовых отложений на два [24]:

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

2) Графитоподобный кокс с соотношением  $H/C = 0,2$ .

Полимерный кокс легко удаляется в среде водорода, а образование графитоподобного – необратимо.

С повышением температуры кокс уплотняется за счет отщепления и удаления легких УВ. Наблюдается непрерывный рост молекулярной массы, доли ароматических структур, уменьшение отношения  $H / C$ .

Таким образом, знание элементарных актов образования кокса и промежуточных соединений реакций открывает принципиальную возможность сознательно воздействовать на состав катализатора, режимные показатели, технологическое оформление и состав сырья таким образом, чтобы изменить скорость коксообразования и свойства отлагающегося кокса в нужном направлении [25].

## 1.2.5 Технологии процесса гидрокрекинга

ГК характеризуется разнообразием типов и технологических схем, представленных в таблице 1.6. Основными параметрами при выборе конфигурации установки являются используемое сырьё, требования к виду и качеству продукции, также учитываются необходимые инвестиции, стоимость строительства и эксплуатации [10]. В России целесообразна реализация ГК, направленного на получение дизельных и реактивных топлив.

Наиболее характерны для процесса ГК – температура 330 – 450 °С и давление 5 – 30 МПа; проведение в избыток водорода; применение комплексных катализаторов; объемная скорость сырья 0,2 – 2 ч<sup>-1</sup>, объемное соотношение водород / сырьё 800 – 2000 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> [9].

Таблица 1.6 – Классификация промышленных процессов гидрокрекинга

№	Признак	Пример
1	по давлению процесса:	– гидрокрекинг высокого давления – «мягкий» гидрокрекинг
2	по ведению процесса в реакторе:	– в стационарном слое катализатора (подавляющее большинство промышленных установок) – в трехфазном кипящем слое с периодической заменой порций катализатора
3	по технологическим схемам:	– одностадийный однопроводной («на проход») – одностадийный с рециркуляцией остатка – двухстадийный – с параллельной системой

Учитывая сырьё и целевые продукт, используются одноступенчатый и двух ступенчатые схемы организации процесса, системы с неподвижным слоем катализатора. Для сырья, которое содержит большое количество серы и азота, процесс осуществляют в две ступени. При двух ступенчатой схеме на первой ступени в реакторах происходит глубокая гидроочистка сырья. Затем жидкий продукт первой ступени поступает в реактор второй ступени, где и происходит собственно ГК.

«Мягкий» ГК осуществляется при давлении в интервале 5 – 10 МПа для того, при этом продуктами являются: ДТ и сырьё для каталитического крекинга. ГК в «жестких» условиях проводят на стационарном катализаторе под давлением 15 – 17 МПа, получают компоненты реактивных, арктических и зимних ДТ, а также сырьё для производства базовых масел [26].

По одноступенчатой схеме ГК ТВГО (Рис. 1.3) работают несколько установок на НПЗ России:

ОАО «ТАНЕКО», г. Нижнекамск;

ОАО «Славнефть - ЯНОС», г. Ярославль;

ООО «ЛУКОЙЛ - Пермнефтеоргсинтез».

Данная схема предполагает последовательное прохождение сырья через несколько пакетов катализатора (до 5-ти слоёв), а именно деметаллизации, предочистки, легкого ГК и ГК с последующей сепарацией, и фракционированием продуктов. Для снятия тепла и регулирования температуры между слоями катализатора предусмотрена подача холодного ВСГ (квенчи) для того.

Процесс позволяет получить ДТ с низким содержанием серы, за счёт высокого давления водорода 16 МПа. К недостаткам схемы можно отнести более низкий выход средних дистиллятов по сравнению с двухстадийной модификацией [27].

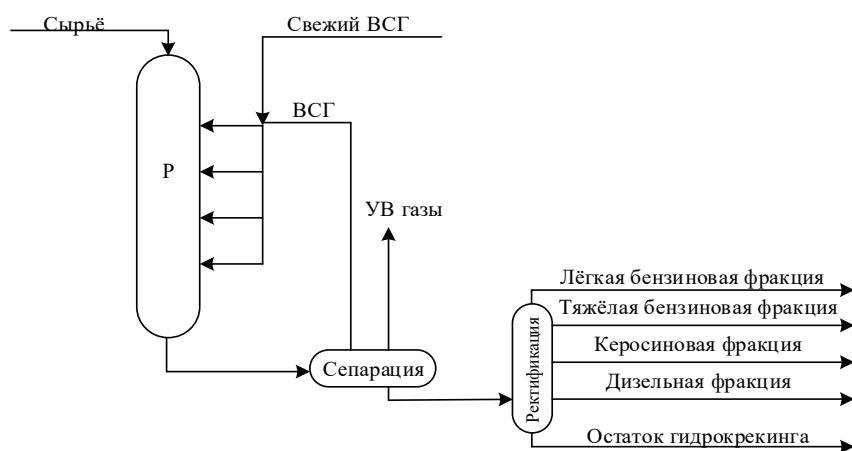


Рисунок 1.3 – Схема одностадийного гидрокрекинга ВГО

При двухступенчатом варианте гидроочистку и гидрирование сырья проводят в первой ступени, а ГК — во второй, что способствует повышению глубина превращения тяжелого сырья. Такая схема обладает более гибкими возможностями управления технологическим режимом, потому выход дизельной фракции составляет около 70–80 %, 100 % с содержанием серы не больше 10 ppm [27].

В связи с углублением переработки и необходимостью конверсии тяжёлых остатков (гудроны, асфальтены) развиваются технологии сларри-гидрокрекинга (Рис. 1.4). На первой стадии ГК идёт в суспензионном режиме нанодисперсным катализатором при давлении водорода до 17 – 20 МПа и температурой около 340 °С. В результате использования сларри-катализатора предотвращается поликонденсация крупных молекул коксогеннов с образованием кокса при активном протекании целевых реакций крекинга, обессеривания и деметаллизации. На второй стадии осуществляется традиционный ГК / гидроочистка дистиллятов, которые были получены на первой стадии [27]. Разработка данного вида ГК ведется рядом иностранных компаний: CGL, UOP, ENI, KBR. Также сларри-гидрокрекинг активно разрабатывается в России Институтом нефтехимического синтеза РАН.

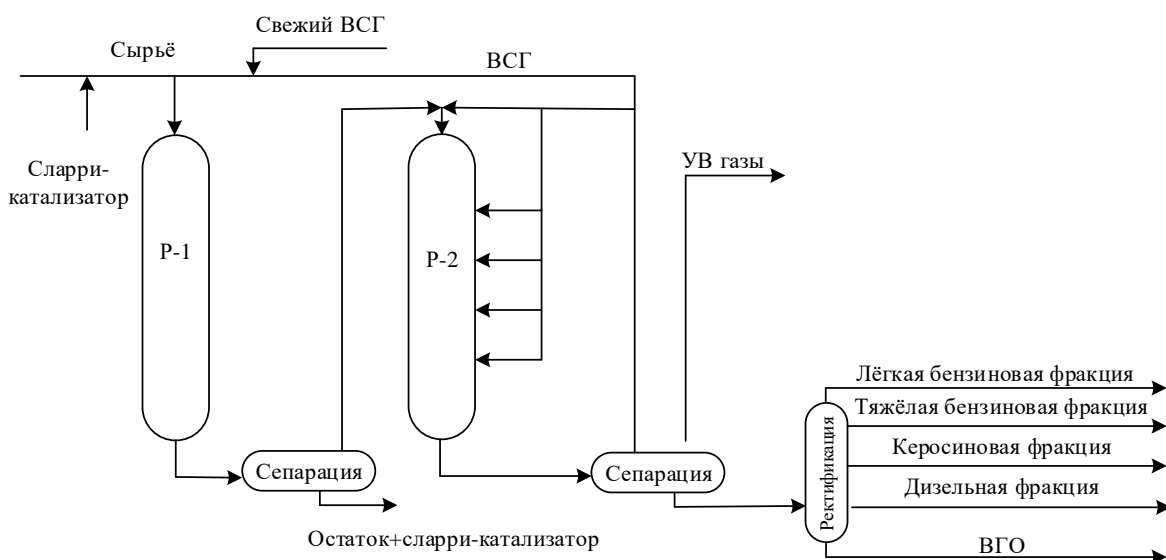


Рисунок 1.4 – Схема сларри - гидрокрекинга тяжёлых остатков

Основными недостатками процесса гидрокрекинга являются: большая металлоёмкость, значительные капитальные и эксплуатационные затраты, высокая стоимость водородной установки и самого водорода.

В таблице 1.7 приведены основные технологии процессов гидрокрекинга.

Таблица 1.7 – Процессы гидрокрекинга

Компания	Процесс	Описание/Особенности
Ахенс (IFP)	H-Oil	Особенность процесса обусловлена тем, что процесс проходит в кипящем слое с суспендированным катализатором. Активность катализатора поддерживается на заданном уровне за счет замены части отработанного катализатора на свежий. Конверсия процесса от 50 до 85 %. Деметаллизация – 98 % [26].
Техасо	T-Star	Применяются реакторы с кипящим слоем катализатора. Срок безостановочной работы составляет четыре года. Степень конверсии сырья 20 – 60 %, глубина обесеривания 93 – 99 %
Chevron Lummus Global	LC-Fining	Реакторы с псевдоожиженным слоем, катализатор поддерживается во взвешенном состоянии восходящим потоком сырьевой жидкостью, которая смешана с водородом. Особенностью процесса является замена части отработанного катализатора (раз в сутки) на новый. Конверсии сырья (40 – 80 %), также характерны высокие степени обесеривания (60 – 87 %) и деметаллизации (65 – 90 %). Снижение коксуемости 40-65 % [26].
Chevron Lummus Global	Isocracking	Создание этого процесса является важнейшим достижением последних лет в производстве низкозастывающих реактивных и ДТ с низким содержанием серы, а также высокоиндексных масел. Используются аморфно-цеолитные/цеолитные катализаторы. Конверсия – 70 - 80, 100 %. Существуют одно- и двухступенчатые схемы процесса. Позволяет максимизировать выход выбранного продукта, перерабатывать сырьё переменного качества, изменять технологический режим, управлять превращением сырья исходя из рыночного спроса [28].
Eni	EST	В процессе применён сларри-реактор. Катализатор – ультрадисперсный сульфид молибдена, который распылён в сырьё и образуется непосредственно в реакционной среде. После завершения реакции продукты разделяются в колонне ректификации. Непрореагировавшая часть возвращается обратно в реактор. Конверсия сырья и степень деметаллизации в результате гидрокрекинга могут быть выше 99 %,

Компания	Процесс	Описание/Особенности
UOP	Unicracking	Проводится при средних температурах и давлениях в неподвижном слое катализатора, где свежее сырьё крекируется в атмосфере водорода. Условия процесса меняются в широких пределах в зависимости от свойств сырья и целевого продукта. Давления 3,5 – 20 МПа, температуры – от 280 до 475 °С. Разработаны разные технологические схемы: одноступенчатая, однопроходная, двухступенчатая, схема с отдельной гидроочисткой [28].
ИНХС (Россия)	Гидро-конверсия	Используется ультрадисперсный катализатор. Установка включает в себя блок приготовления катализатора, а также аппараты смешения для получения равномерного распределения раствора катализатора в сырье из расчета Процесс осуществляется в среде водорода под давлением 7 – 14 МПа. Конверсия – не менее 92 – 95 %. Существует необходимость дополнительного облагораживания дистиллятов [29].
ВНИИНП, ВНИПИ-нефть	Гидро-обессеривание	68 - 2 К (68 - 3К): стадии – 1 (2), давление 15 МПа), температура 400 - 440 °С (360 - 420 °С), выход реактивного топлива 62 % (68), выход ДТ 71 % (72,2 %). Недостаток – быстрая дезактивация катализатора [29].

Описанные технологии характеризуются различной степенью превращения, обессеривания и деме­таллизации сырья благодаря разным подходам к ведению процессов (катализаторы, способы ввода сырья, направления движений потоков в реакторе, сепарация продуктовой смеси, конструкция регенераторного и реакторного блоков). Выбор наиболее эффективной технологии обуславливается целями производственной деятельности нефтеперерабатывающего предприятия, современной конъюнктурой, ценообразованием мирового рынка нефтепродуктов, а также составом (прежде всего содержанием асфальтенов и примесей металлов) и физико-химическими характеристиками углеводородного сырья [27].

### 1.3 Постановка цели и задач исследования

Обзор литературы показал, что процесс ГК является востребованным процессом нефтепереработки в связи с тенденцией углубления переработки



нефти, преобладанием добычи тяжелой нефти с высоким содержанием сыры, азота, металлов.

Различные процессы ГК характеризуются различным видом используемого сырья, катализаторами, технологиями. Изучение процесса ГК с целью выявления основных закономерностей протекания процесса является актуальным направлением исследований.

Целью работы является разработка математической модели процесса ГК.

Задачи работы включают:

1. Определение группового состава сырья и продуктов процесса ГК;
2. Исследование катализаторов процесса ГК;
3. Разработка математической модели процесса ГК;
4. Проведение расчетов на модели с целью выявления закономерностей протекания процесса ГК.

## **2 Объект и методы исследования**

### **2.2.1 Ускоренный хроматографический метод определения группового состава фракций нефти**

Хроматография – это физико-химический метод разделения и анализа смесей газов, паров, жидкостей или растворенных веществ сорбционными методами в динамических условиях. Метод основан на различном распределении веществ между двумя несмешивающимися фазами – подвижной и неподвижной [30].

ПФ может быть жидкость или газ, НФ (сорбентом) – твердое вещество, которое называют носителем. При движении ПФ вдоль НФ, компоненты смеси сорбируются на НФ.

В основе сорбции – взаимодействие между активными центрами сорбента и полярными группами аналита. К таким взаимодействиям относятся: диполь-дипольные, ион-дипольные, иногда – хемосорбция.

В отличие от газовой хроматографии, в жидкостной можно создать такие условия, когда адсорбент не будет влиять на разделение, то есть возможно групповое разделение (без разделения индивидуальных гомологов).

Для ЖАХ важна общая поверхность адсорбента в колонке. Наиболее распространенный адсорбент – силикагель, что обусловлено более широким выбором силикагелей по пористости, поверхности и диаметру пор. Удельная поверхность ~ 300 м<sup>2</sup>/г. средний диаметр пор 10 нм; удельный объем пор 1 мл/г. Адсорбционная активность силикагелей заметно зависит от его термической обработки, снижающей концентрацию поверхностных гидроксильных групп. Силикагель, не имеющий на поверхности адсорбированной воды, является эффективным осушителем и отнимает воду от растворителя, меняя свою активность. Удерживание в адсорбционной хроматографии на силикагеле определяется характером функциональных

групп анализатов и степенью пространственной затрудненности при их сближении с активными центрами адсорбента. Разделение смеси веществ в адсорбционной колонке происходит в результате различия их в сорбируемости на данном адсорбенте.

Адсорбентами являются пористые тела с сильно развитой внутренней поверхностью, удерживающие жидкости с помощью межмолекулярных и поверхностных явлений. Это могут быть полярные и неполярные неорганические и органические соединения. К полярным адсорбентам относятся силикагель (высушенная желатинообразная двуокись кремния), оксид алюминия, карбонат кальция, целлюлоза, крахмал и др. Неполярные сорбенты – активированный уголь, порошок резины и множество других, полученных синтетическим путем [30].

К адсорбентам предъявляют следующие требования:

- они не должны вступать в химические реакции с подвижной фазой и разделяемыми веществами;
- должны обладать механической прочностью;
- зерна адсорбента должны быть одинаковой степени дисперсности.

В классическом варианте жидкостной колоночной хроматографии через хроматографическую колонку, представляющую собой стеклянную трубку диаметром 0,5 – 5 см и длиной 20 – 100 см, заполненную сорбентом (НФ), пропускают элюент (ПФ). Элюент движется под воздействием силы тяжести. Скорость его движения можно регулировать имеющимся внизу колонки краном. Анализируемую смесь помещают в верхнюю часть колонки. По мере продвижения пробы по колонке происходит разделение компонентов. Через определенные промежутки времени отбирают фракции выделившегося из колонки элюента, который анализируют каким-либо методом, позволяющим измерять концентрации определяемых веществ.

Десорбцией при помощи растворителей с различной полярностью последовательно выделяют следующие фракции:

1. Парафиново-нафтеновые УВ.

2. Ароматические УВ (моно- и бициклические, включающие нафтено-ароматические структуры).

3. Полициклические ароматические УВ (бензольные смолы).

4. Спиртобензольные смолы.

Методика определения:

Перед адсорбционным разделением [31]:

1. Исследуемый образец освобождают от асфальтенов и определяют процентное содержание последних. Для этого навеску нефти разбавляют 40-кратным объемом гексана (или петролейным эфиром) и выдерживают в темноте 24 ч. Если осадок асфальтенов есть, то его отфильтровывают через плотный фильтр и промывают гексаном (или петролейным эфиром) до тех пор, пока фильтрат не перестанет оставлять после испарения масляное пятно на фильтровальной бумаге. После повторного осаждения и промывки асфальтены с фильтром переводят в бюкс и высушивают в вакуум-эксикаторе до постоянной массы. От фильтратов отгоняют часть растворителя так, чтобы разбавление продукта петролейным эфиром соответствовало примерно отношению 1:3.

2. Прокалить силикагель в сушильном шкафу при следующих условиях: 180 °С – 6 часов или 160 °С–8 часов;

3. Доведение бюксов до постоянной массы:

3.1. Чистый бюкс помешают в сушильный шкаф и выдерживают в нем при температуре 105°С в течение одного часа.

3.2. После этого охлаждают бюкс 20 – 30 мин в эксикаторе до комнатной температуры, взвешивают на аналитических весах.

3.3. Высушивание (в течение 15 – 20 мин) и взвешивание бюкса повторяют до тех пор, пока масса бюкса после последнего высушивания не будет отличаться от массы бюкса после предыдущего высушивания не более чем на 0,0004 г. Высушенный бюкс нельзя брать руками. Перемещение бюкса осуществляют с помощью тигельных щипцов.

Адсорбционную колонку заполняют не менее чем 10-кратным (по отношению к навеске нефти) количеством силикагеля. Силикагель насыпают небольшими порциями и постукиванием уплотняют до тех пор, пока уровень его не перестанет понижаться.

Для снятия теплоты смачивания адсорбента и уменьшения каналаобразования при прохождении анализируемого продукта вначале пропускают через силикагель гексан (петролейный эфир). После того как растворитель полностью впитается в силикагель, в колонку вводят исследуемый образец, разбавленный этим же растворителем. Для анализа на колонке берут 1 г образца. Исследуемый продукт выдерживают в колонке не менее 2 ч.

Затем для десорбции парафиново-нафтенowych и ароматических УВ в колонку заливают петролейный эфир или изооктан. Полициклические ароматические УВ (бензолные смолы) и спиртобензолные смолы последовательно вымывают бензолом и спиртобензольной смесью.

Фильтрат, содержащий парафиново-нафтеновые УВ, отбирают в пробирки 3 – 5 мл и каждую порцию проверяют по формалитовой-реакции на присутствие ароматических УВ, после чего фильтраты с отрицательной формалитовой реакцией сливают в одну фракцию, содержащую парафиново-нафтеновые УВ. Фильтраты с положительной формалитовой реакцией относят к ароматическим УВ (в основном моно-и бициклическим). Фильтраты, содержащие ароматические УВ и смолистые вещества, отбирают в колбы, из которых затем отгоняют растворители.

Отгон растворителя от фильтратов производят на водяной бане. С целью доведения до постоянной массы фракции лучше досушить на воздухе или в вакуумном шкафу при комнатной температуре и остаточном давлении 0,6 кгс/см<sup>2</sup> для углеводородных фракций и 0,4 кгс/см<sup>2</sup> для смолистых веществ.

Порядок расчета [26]: Содержание каждого компонента, вес. %:

$$G = \frac{100 \cdot a}{A} \quad (2.1)$$

где  $a$  – масса определяемого компонента, г;  $A$  – масса навески, г.

Допустимые расхождения (относительно среднего арифметического) при определении содержания групповых компонентов приведены ниже.

Содержание компонентов, %	Расхождения, %
Более 70	±5
50-70	±5
15—50	±10
Менее 15	±20

### 2.2.2 Метод математического моделирования

ГК – многокомпонентный процесс со сложным химизмом, в котором одновременно протекает множество реакций.

Кинетические модели, описывающие такое множество протекающих реакций весьма громоздки, а определение их параметров на основании экспериментальных данных является трудно осуществимой работой [13].

Поэтому эффективное решение задач оптимизации таких сложных процессов возможно лишь на основе применения современных методов математического моделирования с использованием различных упрощений, основанных на группировке индивидуальных реагентов и индивидуальных реакций в групповые псевдореагенты и групповые реакции, соответственно.

Применение данного подхода ведет не только к упрощению кинетического описания модели и уменьшению числа определяемых параметров ведет, но и к естественному снижению точности и прогностической способности модели. Поэтому для достижения максимальной эффективности разработанной модели необходимо установить

компромисс между простотой и точностью [13].

Математическое и компьютерное моделирование данного процесса заключается в планомерном подходе к кинетической и термодинамической составляющих процесса переработки ВГО. Основной проблемой, с которой сталкивается моделирование – широкий спектр компонентов как в сырьевом потоке, так и в продуктивном. В связи с этим моделирование сводится к созданию более ёмких псевдокомпонентов. Псевдокомпоненты позволяют осуществить нивелирование по некритичным составляющим, в свою очередь вывести закономерности по кинетике реакций гидрокрекинга. Например, сведение всей совокупности реагирующих компонентов к трем реакционным группам (парафины+нафтены, ароматические УВ, смолы) существенно сузит информационные рамки математического описания.

Первым этапом моделирования процесса является изучение механизма реакций, на основе которого производится составление формализованной схемы превращений.

Модель, создаётся на основе термодинамических и кинетических закономерностей процессов и явлений, протекающих внутри аппарата позволяет подбирать оптимальные условия процесса при постоянно меняющемся составе сырьевых фракций и максимально приблизиться к правильному прогнозу поведения сложной ХТС с целью продления срока службы катализатора [24].

Процесс идёт в условиях высокого давления и относительно умеренных температурах, что необходимо отражать в термодинамической зависимости процесса, при этом не для всех псевдокомпонентов имеются данные по термодинамическим параметрам в справочной литературе.

После этапов подготовки базовых данных, термодинамических расчетов и кинетической модели процесса гидрокрекинга, следует этап компьютерного моделирования, результатом которого послужит модель процесса гидрокрекинга, которую необходимо адаптировать на реальные

технологические условия и осуществить её проверку на адекватность воспроизведения данных.

Для моделей, разработанных с применением такого подхода характерны, простота и высокая точность. Так же они обладают высокими прогностическими возможностями, которые позволяют использовать их в областях параметров осуществления процессов, выходящих за пределы имеющихся экспериментальных массивов, на которых они построены. В этом плане модели перспективны для применения в целях масштабирования и оптимизации процессов нефтепереработки [13].

В принципе, любая математическая модель является упрощенной. Тем не менее, уровень упрощений в моделях может существенно различаться.

Среди наиболее простых вариантов расчета каталитических реакторов можно выделить термодинамические подходы, метод, использующий время контакта, как критерий подобия, а также методы «черного ящика» [32].

Целесообразность моделирования данного процесса безусловно высока, поскольку в общем балансе НПЗ установка ГК приносит до 40 % прибыли предприятия, что неоспоримо означает важность проведения процесса в наиболее оптимальных условиях.



## **5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

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

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

### **5.1 Предпроектный анализ**

#### **5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования**

Для того, чтобы оценить потенциальных пользователей результатов исследования, необходимо провести анализ целевого рынка и его сегментирование по наиболее существенным признакам [35]. В данной работе результатом исследования является компьютерная моделирующая система, которая может быть использована непосредственно, как программный продукт на предприятии (производстве); обучающая

программа в образовательных учреждениях; а также может быть инструментом для выполнения индивидуальных расчетов для предприятий-заказчиков. Поэтому необходимо составить карту сегментирования целевого рынка (рис.5.1) по продажам компьютерных моделирующих систем (КМС).

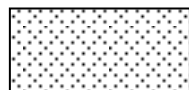
Потребитель	Вид услуги		
	Продажа программного продукта	Оказание услуг по исследованию и оптимизации	Продажа электронного тренажера
Крупные НПЗ			
Средние НПЗ			
Мелкие НПЗ			
Образовательные учреждения			
Проектные институты			

Рисунок 5.1 – Карта сегментирования рынка услуг по применению КМС

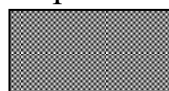
- Aspen Technology (Hysys)



- Schneider Electric, SimSci (Pro II)



- Термогаз (ГазКондНефть)



Для составления данной карты было взято три фирмы, которые занимаются разработкой симуляторов подготовительных и перерабатывающих процессов в нефтехимии. Как показано на карте, данные компании в основном занимаются разработкой и продажей своего программного обеспечения (ПО) для крупных предприятий, образовательных учреждений и проектных институтов. При этом следует учесть, что доля моделирующих утилит для процессов промышленной подготовки в этих программах выше, чем для процессов переработки, так как они в принципе проще. Ни одна из КМС данных фирм не включает в себя процесс

каталитического гидрокрекинга. Исследованием процессов и их мониторингом занимаются технологи на производстве с применением данного ПО, сами фирмы непосредственно оптимизацией занимаются редко. Также следует отметить, что данные компании не распространяют электронные тренажеры для обучения как инженерно-технического персонала, так и обучающихся по соответствующим программам обучения.

Исходя из всего этого, можно сделать вывод, что наиболее перспективными на рынке КМС являются направления создания доступных по цене моделирующих систем, имеющих функции мониторинга и оптимизации действующих производств, в частности, процесса каталитического гидрокрекинга, 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 Диаграмма Исикавы**

Диаграмма Исикава Диаграмма причины-следствия Исикавы – это графический метод анализа и формирования причинно-следственных связей, инструментальное средство для систематического определения причин проблемы и последующего графического представления. Данная диаграмма используется для выявления причин возникновения проблем, анализа и структурирования проекта, а также для оценки причинно-следственных связей [35]. Основной проблемой при разработке математической модели действующего промышленного процесса является неадекватность полученной модели экспериментальным данным с установки.

К факторам, влияющим на объект анализа, можно отнести: – персонал; – оборудование; – технологию проведения работ. Причинно-следственная диаграмма представлена в Приложении Б.

### 5.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Наиболее сложным этапом в создании инновации является введение результатов научно-технических разработок на рынок, или так называемая коммерциализация. Чтобы понять, насколько исследуемый проект готов к коммерциализации, необходимо оценить степень проработанности проекта. Для этого необходимо заполнить форму в таблице 5.1, приведенную ниже.

Таблица 5.1 – 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

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	2
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	4
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	3	3
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	3	2
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	4	2
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	4	5
	ИТОГО	48	48

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

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

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i \quad (5.1)$$

где  $B_{\text{сум}}$  – суммарное количество баллов по каждому направлению;  
 $B$  – балл по  $i$ -му показателю.

Значение  $B_{\text{сум}}$  позволяет говорить о мере готовности научной разработки ее разработчика к коммерциализации. Значение степени проработанности научного проекта составило 48, что говорит о том, что разработка является перспективной. Значение уровня имеющихся знаний у разработчика составило 48 баллов, также означает высокую перспективность разработки.

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.

#### **5.1.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования**

Методом коммерциализации научной разработки был выбран инжиниринг. Инжиниринг или заключение коммерческого договора с производством, на котором имеется действующая установка каталитического гидрокрекинга вакуумного газойля. 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.

## 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. Данный Устав имеет следующую структуру:

1. Цели и результат проекта. В таблице 5.2 перечислены заинтересованные стороны проекта.

Таблица 5.2 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Научно-исследовательский Томский политехнический университет	а) Разработка инновационного проекта, который будет являться показателем научных исследований университета; б) Публикации в журналах, индексируемых широко известными базами данных в мировом научном сообществе.
Научно-исследовательская группа	Разработка качественного ПО, получение финансирования на дальнейшие исследования и совершенствование продукции

Далее в таблице 5.3 представлены цели проекта и ожидаемые результаты.

Таблица 5.3 – Цели и результат проекта

<b>Цели проекта:</b>	1.Разработка адекватной математической модели процесса каталитического гидрокрекинга вакуумного газойля. 2.Создание компьютерной моделирующей системы установки каталитического гидрокрекинга вакуумного газойля.
<b>Ожидаемые результаты проекта:</b>	1.Возможность оптимизации и прогнозирования промышленной установки каталитического гидрокрекинга вакуумного газойля. 2.Продление срока службы катализатора, повышение выхода

	продукции, соответствующей требованиям.
<b>Критерии приемки результата проекта:</b>	Адекватность полученной модели должна составлять не менее 95%
<b>Требования к результату проекта:</b>	<b>Требования</b>
	Оценка адекватности модели должна показать, что абсолютная погрешность расчетов не превышает 5%
	Моделирующая система должна производить расчеты оптимальных параметров процесса с целью получения максимального выхода продукта, соответствующего требованиям стандартов
	Моделирующая система должна оценивать степень дезактивации катализатора с целью подбора оптимальных параметров и сохранения срока его службы

2. Организационная структура проекта. В табл.5.4 представлены участники данного проекта и функции, которые они выполняют.

Таблица 5.4 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудовые затраты, час
1	Иванчина Э.Д. ТПУ, проф. каф. ХТТ и ХК	Руководитель проекта	Координирует деятельность участников проекта	68
2	Белинская Н.С., ТПУ, доцент каф. ХТТ и ХК	Руководитель проекта	Координирует деятельность участников/Выполняет отдельные работы по проекту	432
3	Глик П.А., аспирант	Исполнитель по проекту	Выполняет отдельные работы по проекту	480
4	Зырянова И.В., магистрант	Исполнитель по проекту	Выполняет отдельные работы по проекту	700
5	Афанасьева Д.А., студент	Исполнитель по проекту	Выполняет отдельные работы по проекту	210

3. Ограничения и допущения проекта в таблице 5.5

Таблица 5.5 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
Бюджет проекта	-
Источник финансирования	ТПУ
Сроки проекта:	01.09.17–30.11.18
Дата утверждения плана управления проектом	Сентябрь 2017
Дата завершения проекта	30.11.18



## 5.3 Планирование управления научно-техническим проектом

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

План управления научным проектом должен включать в себя следующие элементы: иерархическую структуру работ, контрольные события проекта, план проекта, бюджет научного исследования, сравнительную эффективность разработки.

### 5.3.1 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание проекта [35].

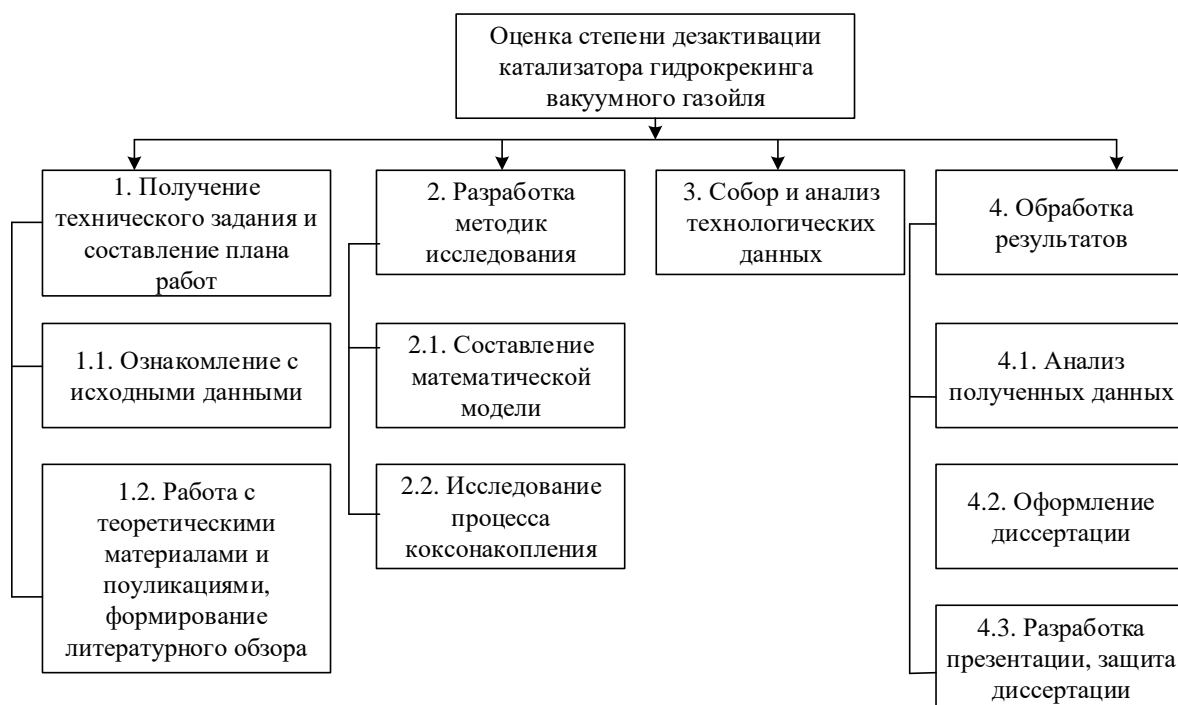


Рисунок 5.2 – Иерархическая структура работ проекта

### 5.3.2 Контрольные события проекта

В таблице 5.6 определены ключевые события проекта их даты и результаты.

Таблица 5.6 – Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Получение задания и составления плана работ	11.09.17–24.09.17	Отчет о плане работ
2	Изучение теоретических материалов, работа с литературой	25.09.17-31.12.17	Литературный обзор
3	Сбор технологических данных	01.11.17-31.12.17	Отчёт
4	Анализ данных по сырью и параметрам, выявление закономерностей процесса,	01.01.18-28.02.18	Отчёт, тезисы на конференцию
5	Разработка математической модели процесса	26.02.18–11.04.18	Отчёт
6	Оценка эффективности полученных результатов	12.04.18-15.04.18	Отчёт
7	Оформление диссертации	7.05.18-13.05.18	Диссертация
8	Разработка презентации и раздаточного материала	04.06.18-7.06.18	Презентация, раздаточный материал
9	Защита диссертации	08.06.18	Диплом

### 5.3.3 План проекта

Таблица 5.7 – Календарный план проекта

Основные этапы	№ работы	Должность исполнителя	Дата начала	Дата окончания	Длительность, дни
Выбор направления исследований	1	P1, P2	01.09.17	10.09.17	10
Составление и утверждение технического задания	2	P1, М	11.09.17	17.09.17	7
Календарное планирование работ по теме	3	P1, P2	18.09.17	24.09.17	7
Проведение литературного обзора	4	М	25.09.17	31.12.17	97
Сбор технологических данных, консультирование по процессу	5	А	01.11.17	31.12.17	62
Анализ данных по сырью и параметрам процесса	6	P2, М	01.01.18	28.02.18	59
Расчёт термодинамических параметров	7	С	26.02.18	18.03.18	21
Разработка и оценка адекватности модели	8	P2, С	19.03.18	01.04.18	14
Корректировка математической модели	9	P2, М	02.04.18	08.04.18	7
Проведение расчетов на модели	10	С, М	09.04.18	11.04.18	3
Оценка эффективности полученных результатов	11	P2, М	12.04.18	15.04.18	4
Написание раздела: Социальная ответственность	12	М	16.04.18	22.04.18	7
Написание раздела: Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	13	М	23.04.18	29.03.18	7
Написание части диссертации на иностранном языке	14	М	30.04.18	06.05.18	7
Оформление диссертации	15	М	07.05.18	13.05.18	7
Подготовка к защите диссертации	16	М	14.05.18	03.06.18	14
Разработка презентации и раздаточного материала	17	М	04.06.18	07.06.18	4
Защита диссертации	18	М	08.06.18	08.06.18	1
Обозначения участников: Иванчина Э.Д. – P1; Белинская Н.С.–P2; Глик П.А. – А; Зырянова И.В. – М; Афанасьева Д.В. – С.					

На основе табл. 5.7 построен календарный план-график (Приложение В) по длительности исполнения работ

### 5.3.4 Бюджет научного исследования

Процесс формирования бюджета научного исследования происходит группирование его по статьям.

Таблица 5.8 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Марка	Кол-во	Цена за единицу, руб	Сумма, руб
Блокнот	-	3	50	150
Ручка	Erich Krause	10	21	210
Бумага	SvetoCopy, A4	2	321	642
Флешка	Kingston, 16 GB	1	670	670
Компьютер	Asus	1	13000	13000
Принтер (МФУ)	Panasonic	1	4500	4500
Картридж для принтера (ч/б)	Panasonic	1	2280	2280
Всего за материалы:				73452
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%):				3673
Итого по статье С <sub>м</sub> :				22525

Таблица 5.9 – Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, тыс. руб	Общая стоимость оборудования, тыс. руб
1	ПО Microsoft office	1	4100	4100
2	ПО Microsoft Visio	1	7200	7200
3	ПО Delphi	1	44500	44500
4	Антивирус Kaspersky	1	2850	2850
Итого:				58650

Таблица 5.10 – Расчет основной заработной платы

№ п/п	Исполнитель по категориям	Трудоемкость, чел.-дни.	Заработная плата, приходящаяся на один чел.-дн., тыс.руб.	Всего заработная плата по тарифу (окладам), тыс.руб.
1	Руководитель 1	9	1,19	10,7
4	Руководитель 2	54	0,72	38,9

№ п/п	Исполнитель по категориям	Трудоемкость, чел.-дни.	Зарботная плата, приходящаяся на один чел.-дн., тыс.руб.	Всего зарботная плата по тарифу (окладам), тыс.руб.
5	Аспирант	60	0,36	21,6
6	Магистрант	87	0,36	31,3
7	Студент	30	1,5	45,0

Статья расчета зарботной платы включает в себя основную зарботную плату работников и дополнительную.

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп} \quad (5.2)$$

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

В свою очередь основная зарботная плата определяется как:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб} \quad (5.3)$$

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

Средняя зарботная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_M \cdot M}{F_d} \quad (5.4)$$

где  $Z_M$  – месячный должностной оклад работника, руб.;  $M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года (при 24 днях  $M=11,2$  мес., при 48 днях  $M=20,4$  мес.);  $F_d$  – действительный годовой фонд рабочего времени персонала, раб.дн. (табл.5.11).

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_M = Z_б \cdot (k_{пр} + k_д) \cdot k_p \quad (5.5)$$

где  $Z_б$  – базовый оклад, руб.;  $k_{пр}$  – приемлимый коэффициент;  $k_д$  – коэффициент доплат и надбавок;  $k_p$  – районный коэффициент.

Таблица 5.11– Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	P1	P2	Аспирант	Магистрант	Студент
Календарное число дней	365	365	365	365	365
Количество нерабочих дней					
-выходные дни	104	104	104	104	104
-праздничные дни	14	14	14	14	14

Показатели рабочего времени	P1	P2	Аспирант	Магистрант	Студент
Потери рабочего времени					
-отпуск	24	24	24	24	24
-невыходы по болезни	0	7	0	3	7
Действительный годовой фонд рабочего времени	223	216	223	220	216

Размер заработной платы научных сотрудников НИ ТПУ определяется в соответствии с Приказом об оплате труда профессорско-преподавательского состава, надбавок и районного коэффициента (табл.5.12).

Таблица 5.12 – Расчет основной заработной платы

Исполнитель	$Z_{б,}$ руб.	$k_p$	$Z_{м,}$ руб.	$Z_{дн,}$ руб.	$T_{раб,}$ раб. дн.	$Z_{осн,}$ руб.
Руководитель 1	37 900	1,3	49 270	2475	223	551824
Руководитель 2	30 000	1,3	39 000	2022	216	436800
Аспирант	10512	1,3	13666	686	223	153055
Магистрант	6 854	1,3	8 910	454	220	99794
Студент	3 938	1,3	5 119	265	216	57330

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

$$Z_{доп} = Z_{осн} \cdot k_{доп} \quad (5.6)$$

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

Таблица 5.13 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	P1	P2	Аспирант	Магистрант	Студент
Основная зарплата	551824	436800	153055	99794	57330
Дополнительная зарплата	66219	52416	18367	11975	6880
Заработная плата исполнителя	618043	489216	171421	111770	64210
Итого по статье С зп	1454659				

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 %.

Расчет отчислений во внебюджетные фонды производится по формуле:

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (5.7)$$

где  $k_{\text{внеб}}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды

С учетом того, что со стипендий аспирантов, магистрантов и студентов данная сумма не взимается, сумма данного налога составит 300067 руб.

Сумма расходов на научные и производственные командировки составляет 10% от суммы основной и дополнительной заработной платы всего персонала, занятого на выполнении проекта. Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (5.8)$$

где  $k_{\text{накл}}$  – коэффициент накладных расходов (примем 10 %)

Эта сумма составит 145466 руб.

Итоговая группировка бюджета научного исследования представлена в табл. 5.14.

Таблица 5.14 – Группировка затрат проекта по статьям

Наименование статьи	Сумма, руб.
Материальные затраты	22525
Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	58650
Основная заработная плата	1298803
Дополнительная заработная плата	155856
Отчисления на социальные нужды	300067
Накладные расходы	145466
Итого плановая себестоимость	1981367

Таким образом, бюджет научного исследования с учетом всех приведенных пунктов составит 1981367 руб.

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

### 5.4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования

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

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\phi}^{исп.i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} \quad (5.9)$$

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

Данный научный проект может быть выполнен в нескольких вариантах. Бюджет одного аналога проекта может быть увеличен за счет применения более совершенного программного обеспечения и объектно-ориентированного языка программирования. Например, использование C++ вместо Delphi 7 или приобретение: новой базы данных Oracle, ПО для 2156615 руб. (Исполнение 2 – Исп.2).

Бюджет второго варианта исполнения проекта можно уменьшить за счет сокращения количества участников проекта, например, одного руководителя и аспиранта. Таким образом, бюджет проекта снизится до 1024413 руб. (Исполнение 3 – Исп.3). Максимальная стоимость проекта с учетом новейшего программного обеспечения и дополнительного экспертного персонала с производства может составить 2300000 руб.

Рассчитаем интегральные финансовые показатели для различных вариантов исполнения проекта по формуле 5,9:

;



$$I_{\Phi}^{\text{исп.2}} = \frac{2156615}{2300000} = 0,938 ;$$

$$I_{\Phi}^{\text{исп.3}} = \frac{1024413}{2300000} = 0,475 .$$

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

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

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i \quad (5.10)$$

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

Таблица 5.15 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэфф.	Тек. проект		Исп-е 2	$I_{p}^{\text{исп.2}}$	Исп-е 3	$I_{p}^{\text{исп.3}}$
1. Способствует увеличению срока службы катализатора гидрокрекинга	0,25	5	1,25	5	1,2 5	3	1
2. Способствует увеличению производительности установки (выход дизельной фракции)	0,2	4	0,8	5	1	3	0,8
3. Удобство в эксплуатации (интерфейс программы, лёгкость обучения персонала)	0,2	4	0,8	5	1	3	0,6
4. Стабильная работа программы	0,15	4	0,6	5	0,7 5	2	0,6

Критерии	Весовой коэфф.	Тек. проект		Исп-е 2	$I_{р}^{исп.2}$	Исп-е 3	$I_{р}^{исп.3}$
5.Надежность	0,1	4	0,4	5	0,5	2	0,3
6.Энергосбережение	0,1	5	0,5	5	0,5	1	0,5
ИТОГО	1	26	4,35	30	5	14	2,35

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

$$I_{финр}^{тек.пр} = \frac{I_{р}^{тек.пр}}{I_{ф}^{тек.пр}} \quad (5.11)$$

$$I_{финр}^{исп-2} = \frac{I_{р}^{исп-2}}{I_{ф}^{исп-2}} \quad (5.12)$$

Расчёт интегральных показателей эффективности:

$$I_{исп.2} = \frac{5}{0,938} = 5,33 ;$$

$$I_{исп.3} = \frac{2,45}{0,475} = 4,95 .$$

Сравнительная эффективность проекта составит:

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{текущ.пр-т}}{I_{исп.}} \quad (5.13)$$

Тогда:

$$\mathcal{E}_{ср1} = \frac{5,05}{5,33} = 0,95;$$

$$\mathcal{E}_{ср1} = \frac{5,05}{5,16} = 0,98;$$

Таблица 5.16 – Сравнительная эффективность разработки

№	Показатели	Тек.проект	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,885	0,961	0,488

<b>№</b>	<b>Показатели</b>	<b>Тек.проект</b>	<b>Исп.2</b>	<b>Исп.3</b>
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,35	5,00	2,45
3	Интегральный показатель эффективности	4,91	5,20	5,02
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения		0,94	0,98

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

## **6 Социальная ответственность**

Одной из важнейших ролей в вопросе обеспечения безопасности жизнедеятельности является социальная ответственность работодателей. Охрана труда является системой, которая включает в себя следующие мероприятия: правовые, социально-экономические, санитарно-гигиенические, организационно-технические и другие.

К нормативным актам, регулирующих вопросы охраны труда, в первую очередь относится Трудовой кодекс Российской Федерации. Трудовой кодекс, охватывает вопросы от правового возникновения трудовых отношения, до детального рассмотрения трудового договора, времени отдыха и профессиональной подготовки работника, охраны труда, разрешения трудовых споров и т.д.

Рабочее место должно соответствовать требованиям и быть защищенным от вредных и опасных производственных факторов, и его организация должна соответствовать антропометрическим, социальным, физическим данным работника. Для сохранения и поддержания здоровья работников, применяют комплексные меры. Они включают в себя средства индивидуальной защиты, которые обеспечивают механическую, термическую, биологическую, химическую, электрическую и радиационную безопасность.

### **6.1 Анализ выявленных опасных и вредных факторов в рабочей зоне**

Объектом исследования является процесс гидрокрекинга вакуумного газойля. Эта относится к взрывоопасным, пожароопасным и вредным производствам. Реакторные блоки первой ступени первой и второй линии предназначены для превращения на катализаторах гидрокрекинга ТВГО фр.

300-570 °С и ЛВГО в средние дистилляты и более легкие продукты при высокой температуре и давлении в среде водородсодержащего газа; на катализаторах гидроочистки удаляются сера и азот.

К опасным и вредным факторам производства на установке гидрокрекинга на стадии стабилизации относятся: микроклимат производственных помещений, освещение, вибрация, шум, электромагнитные излучения и поля, вредные вещества, тяжесть и напряженность труда.

Экспериментальная часть работы осуществлялась на персональном компьютере (далее ПК) при работе с различными программными обеспечениями. Рабочая зона – аудитория, оборудованная системами отопления, кондиционирования воздуха и естественным и искусственным освещением. Также в данном помещении есть аптечка первой медицинской помощи, огнетушитель. Рабочее место – стационарное, оборудованное ПК.

При использовании вычислительной техники возможно проявление следующих вредных и опасных факторов: перенапряжение зрительных анализаторов; монотонность труда, эмоциональные перегрузки; повышенный уровень электромагнитных излучений; статические физические перегрузки костно-мышечного аппарата и локальные динамические перегрузки мышц кистей рук; повышенная освещенность; пониженная ионизация воздуха; повышенное напряжение в электрической цепи и т.д. Далее будут рассмотрены нормы и ограничения, применимые к наиболее важным факторам производства.

### **6.1.1 Микроклимат производственных помещений**

На работоспособность и здоровье человека оказывают влияние параметры микроклимата на рабочем месте (температура, влажность, скорость движения воздуха, температура рабочих поверхностей, тепловое излучение), которые определяют теплообмен организма человека.

Оптимальные и допустимые параметры микроклимата в зависимости от характера производственного помещения, времени года и категории выполняемой работы устанавливает [36].

Выполняемые работы в помещении соответствуют категории 1а (легкие физические работы, производимые сидя или связанные с ходьбой, но не требующие систематического напряжения или поднятия и переноски тяжестей). Параметры микроклимата рабочей зоны соответствуют оптимальным или допустимым параметрам, значения которых приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Параметры микроклимата рабочей зоны [36].

Параметры	Оптимальное значение		Допустимое значение	
	Период года		Период года	
	Холодный	Теплый	Холодный	Теплый
Температура воздуха, °С	22-24	23-25	20-21,9 24,1-25,0	21,0-22,9 25,1-28,0
Относительная влажность	40-60	40-60	15-75	15-75
Скорость движения воздуха, м/сек	0,1	0,1	0,1	0,1-0,2
Температура поверхностей, °С	21-25	22-26	19-26	20,0-29,0
Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	1а (до139)	1а (до139)	1а (до139)	1а (до139)

Для создания нормальных метеорологических условий и для обеспечения допустимого содержания токсичных продуктов (паров, газов, пыли) в воздухе рабочей зоны применяется искусственная и естественная вентиляции.

### 6.1.2. Освещение

Важное место в комплексе мероприятий по созданию условий труда, занимает создание оптимальной световой среды, т.е. рациональная организация естественного и искусственного освещения помещения и рабочих мест.

Согласно [37] в помещениях для эксплуатации ПК организовано естественное освещение через светопроемы, обеспечивающее коэффициенты естественной освещенности (КЕО) не ниже 1,5 %. Искусственное освещение представлено комбинированной системой. Источником искусственного освещения рекомендуется использовать люминесцентные лампы.

Вопрос освещенности рабочих мест, оборудованных персональными компьютерами (ПЭВМ) кратко, но очень четко изложен в СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 "Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы"

Рабочее место соответствует нормам, кратко обозначенным в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Требования к освещению на рабочих местах, оборудованных ПЭВМ [38]

Освещенность на рабочем столе:	300-500 лк
Освещенность на экране ПЭВМ:	не выше 300 лк
Блики на экране:	не выше 40 кд/м <sup>2</sup>
Прямая блескость источника света:	200 кд/м <sup>2</sup>
Показатель ослепленности:	не более 20
Показатель дискомфорта:	не более 15
Отношение яркости	
- между рабочими поверхностями:	3:1-5:1
- между поверхностями стен и оборудования:	10:1
Коэффициент пульсации:	не более 5 %.

Для обеспечения нормируемых значений освещенности в помещениях для использования ПЭВМ следует проводить чистку стекол оконных рам и светильников не реже двух раз в год и проводить своевременную замену перегоревших ламп. Рабочий стол рекомендуется устанавливать таким образом, чтобы световой поток был направлен слева от работника.

### 6.1.3 Уровень акустического шума и вибрации

Шум, как раздражающий фактор, оказывает неблагоприятное воздействие на организм человека.

На установке гидрокрекинга источниками шума и вибрации являются насосы и компрессоры.

Система защиты от источников вибрации включает в себя: фундаменты большей массы, чем установленное на них оборудование; раздельное расположение фундаментов оборудования и технологических зданий; использование демпфирующих устройств

При работе с ПК возможно появление нервного напряжения и снижение работоспособности. Источники шума - процессор компьютера, электролампы, системы вентиляции и отопления.

В соответствии [39] уровень шума на рабочем месте пользователей ПК не должны превышать значений 50 дБА. В помещениях всех типов образовательных учреждений, в которых эксплуатируются ПЭВМ, уровень вибрации не должен превышать допустимых значений в соответствии с [39]. Рабочее место не имеет собственных источников вибрации, но испытывает обще технологические воздействия. Следовательно, согласно классификации [40] по источнику возникновения вибрации, рабочее место относится к Категории 3 и Типу В. И соответствует нормам.

#### **6.1.4 Содержание вредных химических веществ**

Необходимо уделить внимание нормам ПДК вредных химических веществ, так как рабочее место оснащено оборудованием для проведения работ с химическими реактивами. Согласно [36] рабочая зона представляет собой пространство высотой до двух метров над уровнем пола или площади, на которой находятся места постоянного или временного пребывания работающих. Содержание вредных химических веществ в воздухе помещений, предназначенных для использования ПЭВМ во всех типах образовательных учреждений, не должно превышать предельно допустимых



среднесуточных концентраций для атмосферного воздуха в соответствии с источником [6].

Поэтому важно знать какая предельно предельно-допустимая концентрация этих веществ должна быть в воздухе, чтобы они не оказывали сильного влияния на организм человека. По определению ПДК вещества в воздухе рабочей зоны: концентрация которая при ежедневной работе без средств защиты в течении 8 часов или другой продолжительности но не более 40 часов в неделю в течении всего рабочего стажа не могут вызвать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья.

В таблице 6.3 представлены предельно-допустимые концентрации токсичных веществ в воздухе рабочей зоны

Таблица 6.3 – Предельно-допустимые концентрации токсичных веществ в воздухе рабочей зоны [41]

Наименование	ПДК <sub>р.з.</sub> , мг/м <sup>3</sup>	Класс опасности
Сероводород	10	2
Окись углерода	20	4
Бензин	100	4
Бензол	5	2
Толуол	50	3
Аммиак	20	4

Бензины содержат в своем составе до 20 % ароматических соединений, являющихся токсичными и действующими через органы дыхания. Он обладает наркотическим действием, раздражают верхние дыхательные пути, слизистую оболочку глаз и кожу человека. Постоянный контакт с бензинами может вызвать острые воспаления и хронические экземы.

Сероводород – высокотоксичный нервный яд, вдыхание которого в концентрации 1000 мг/м<sup>3</sup> и выше может привести к смерти. При хроническом отравлении сероводородом у человека наблюдается расстройство нервной, сердечно – сосудистой системы, органов пищеварения и дыхания, ПДК – 10 мг/м<sup>3</sup>. Аммиак может вызвать поражения слизистых оболочек, а также

привести к сердечной и легочной недостаточности и летальному исходу. ПДК – 20 мг/м<sup>3</sup>. Методы борьбы с вредными веществами – вентиляция.

Согласно [41] бензин и аммиак относятся к 4 классу опасности, сероводород к третьему. При применении вредные вещества второго, третьего и четвертого классов, - периодический контроль путем отбора и анализа проб воздуха. Отбор проб производят в зоне дыхания в радиусе до 0,5 м от лица работающего; берутся не менее пяти проб в течение смены.

Рабочее место соответствует требованиям по ПДК токсичных веществ в воздухе рабочей зоны.

### **6.1.5 Психофизические факторы**

Для предупреждения утомления и нервно-эмоционального напряжения при выполнении работ необходимо организовать правильный режим труда и отдыха (СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03). Существуют следующие меры по снижению влияния монотонности: необходимо оптимизировать режимы труда и отдыха в течении работ; соблюдать эстетичность производства.

Для уменьшения физических нагрузок организма во время работы рекомендуется использовать специальную мебель с возможностью регулировки под конкретные антропометрические данные, например, эргономичное кресло.

### **6.1.6 Электробезопасность**

Электрические установки, к которым относятся ЭВМ, представляют для человека большую потенциальную опасность. В процессе эксплуатации или при проведении профилактических работ человек может коснуться частей, находящихся под током.

Согласно классификации помещений по электробезопасности дипломный проект разрабатывался в помещении без повышенной опасности (класс 01 по ГОСТ 12.1.019 – 85), характеризующимся наличием следующих условий: напряжение питающей сети 220 В, 50 Гц; относительная влажность воздуха не более 75 %; средняя температура не более 35 °С; наличие деревянного полового покрытия.

При нормальном режиме работы оборудования опасность электропоражения невелика, однако, возможны режимы, называемые аварийными, когда происходит случайное электрическое соединение частей оборудования, находящихся под напряжением с заземленными конструкциями.

Основными техническими способами и средствами защиты от поражения электрическим током являются: защитное зануление; выравнивание потенциалов; защитное заземление; электрическое разделение сети; изоляция токоведущих частей; оградительные устройства и другое.

Такие способы, как защитное заземление и изоляция применяются в помещении отдела разработки печатных плат. Из реально возможных аварийных случаев можно выделить пробой изоляции. В лаборатории отдела разработки печатных плат не имеется не защищенных изоляцией токоведущих частей электроустановок. Для контроля состояния электрической изоляции проводов, производят периодические испытания изоляции. Периодическое измерение сопротивления изоляции позволяет своевременно выявить и устранить повреждения

## **6.2 Коллективные и индивидуальные средства защиты**

Средства индивидуальной и коллективной защиты работников - технические средства, используемые для предотвращения или уменьшения воздействия на работников вредных и (или) опасных производственных факторов, а также для защиты от загрязнения.

### **6.2.1 Средства коллективной защиты**

Средства коллективной защиты в зависимости от назначения делятся на классы: средства нормализации воздушной среды и освещения рабочих мест; средства защиты от поражения электрическим током, шума, статического электричества, от высоких и низких температур окружающей среды.

К средствам нормализации воздушной среды вспомогательных помещений и рабочих мест относятся приточная и аварийная вентиляция. К средствам освещения рабочих мест относятся осветительные приборы, световые проемы. К средствам защиты от поражения электрическим током относятся оградительные, изолирующие и предохранительные устройства, молниеотводы и разрядники, контур заземления, знаки безопасности. К средствам защиты от высоких температур относятся теплоизоляция трубопроводов и оборудования.

### **6.2.2. Средства индивидуальной защиты**

В перечень средств индивидуальной защиты (СИЗ) входят: спецодежда, спецобувь, перчатки, головной убор, респираторы (противогазы), антифоны, защитные очки, дерматологические средства (моющие средства, мази, пасты и др.). Согласно статье 221 ТК РФ [42] на работах с вредными и (или) опасными условиями труда, а также на работах, выполняемых в особых температурных условиях или связанных с загрязнением, работникам бесплатно выдаются сертифицированные специальная одежда, специальная обувь и другие средства индивидуальной защиты, а также смывающие и (или) обезвреживающие средства в соответствии с типовыми нормами, которые устанавливаются в порядке, определяемом Правительством Российской Федерации.

Обслуживающий персонал установки для защиты от вредного воздействия нефтепродуктов, тепла аппаратов и прочих негативных факторов должен быть обеспечен индивидуальными средствами защиты.

Для предотвращения несчастных случаев, заболеваний и отравлений, связанных с производством, весь обслуживающий персонал установки обеспечивается следующими средствами защиты:

- специальной одеждой – хлопчатобумажные костюмы, рукавицы комбинированные, защитные очки, ботинки кожаные, диэлектрические калоши;
- фильтрующими противогазами марки «БКФ», защищающими органы дыхания от кислых и органических паров и газов [43];
- шланговыми противогазами ПШ-1, ПШ-2;
- медицинской аптечкой с необходимым набором медикаментов для оказания пострадавшему первой медицинской помощи.

В качестве защитной одежды на установке согласно [44] предусматривается комплект специальной одежды: х/б костюм, кожаные ботинки, рукавицы, куртка и брюки ватные.

### **6.3 Охрана окружающей среды**

Согласно технологии гидрокрекинга используются материалы, сырье, вспомогательные компоненты и получают продукты, которые имеют различное агрегатное состояние при нормальных условиях.

Таким образом, в случае возникновения различных техногенных и случайных аварийных ситуаций вредное воздействие предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности распространяется на атмосферу, гидросферу и литосферу.

Для борьбы с загрязнением атмосферы на 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; каталитический дожиг выбросов; использование котлов утилизаторов для использования тепла отходящих газов с целью снижения теплового загрязнения атмосферы.

Защита гидросферы. Ввиду высокого запаса объема канализационных емкостей, свыше 50 тыс. м<sup>3</sup> на соседних установках, то загрязнения гидросфере нанесено не будет, поскольку в случае аварийных ситуаций, весь жидкий продукт и сырье будут сброшены в систему заводской канализации, а газы на факел высокого давления. Также на установке имеется блок очистки воды от кислых солей в нейтрализационных бассейнах, что обеспечивает отсутствие возможности пролива кислых вод, а также их накопление на установке.

Защита литосферы. Наиболее главным твердым отходом установки является отработанный катализатор риформинга. Ранее его после использования полного ресурса утилизировали путем захоронения в герметичных запаянных металлических бочках. На сегодняшний день весь отработанный катализатор установки отправляется на переработку, в частности катализатор риформинга перерабатывают с полным восстановлением исходных функций на отечественных заводах производства катализаторов.

В таблице 6.4 виды отходов и способы их утилизации по технологическому регламенту [45].

Таблица 6.4 - Виды отходов и способы их утилизации

Наименование отхода	Способ хранения отхода	Способ утилизации
Лампы ртутные, ртутно-кварцевые, люминесцентные, утратившие потребительские свойства	В закрытой таре отдельно (тара завода - изготовителя)	Накопление осуществляется на месте образования на специально отведенном для этого складе. Далее отходы передают на на демеркуризацию (обезвреживание)

Наименование отхода	Способ хранения отхода	Способ утилизации
Спецодежда из натуральных, синтетических, искусственных и шерстяных волокон, загрязненная нефтепродуктами (содержание нефтепродуктов менее 15 %)	В закрытой таре в смеси (контейнер У=0.1м <sup>3</sup> , 4 шт.)	По мере накопления вывозятся для захоронения на полигон ТБО
Мусор от офисных и бытовых помещений организаций несортированный (исключая крупногабаритный)	В закрытой таре в смеси (контейнер У=0.7м <sup>3</sup> , 3 шт.)	Накопление осуществляется в металлических контейнерах. По мере накопления вывозятся для захоронения на полигон ТБО

Каждый ПК содержит не только ценные цветные металлы, но и целый набор опасных для окружающей среды веществ. Это производные газов, тяжелые металлы, среди которых кадмий, ртуть и свинец. Попадая на свалку, все эти вещества под воздействием внешней среды постепенно проникают в почву, отравляют воздух и воду. Также в процессе утилизации из техники извлекаются и материалы, которые могут быть использованы для вторичной переработки. ПК содержит: ценные металлы – золото и серебро; черные и цветные металлы – алюминий, медь, железо; стекло и полимерные материалы. Техника, подвергающаяся процессу утилизации, проходит специальную процедуру: непосредственный процесс переработки; отправку некоторых частей оргтехники на аффинаж (это металлургический процесс изъятия высокочистых благородных металлов при отделении от них загрязняющих примесей, один из видов извлечения металлов). Полную процедуру утилизации офисной техники могут осуществлять только специализированные зарегистрированные предприятия.

Отходы, содержащие в себе части цветных металлов, относятся к категории металлолома и подпадают под соответствующий регламент ГОСТ Р 54565-2011.

## 6.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Установка гидрокрекинга относится к взрывоопасным, пожароопасным и вредным производствам.

Перечень возможных ЧС на производственном объекте: пожар; взрыв; розлив продуктов/компонентов производства; выброс опасных веществ.

Защита работников в ЧС осуществляется: использованием средств индивидуальной защиты, укрытием людей в защитных сооружениях и эвакуацией. До возникновения ЧС осуществляется накопление средств индивидуальной и коллективной защиты, составляются планы эвакуации работников по всем видам ЧС, которые будут использованы в чрезвычайной ситуации. Для обеспечения безопасной эксплуатации установки предусмотрена автоматизация технологического процесса.

Для обеспечения безопасной эксплуатации установки предусмотрена рациональная технологическая схема с комплексной автоматизацией технологического процесса, позволяющая обеспечить его непрерывность и стабильную работу оборудования.

При эксплуатации электрооборудования (в данном случае ПК) возможно возникновение чрезвычайных ситуаций, требующих обеспечения электро- и пожарной безопасности на рабочем месте. Источниками возникновения пожара могут быть электрические схемы от ЭВМ, устройства электропитания, кондиционирования воздуха. В данных объектах по некоторым причинам (снижение сопротивления изоляции, ослабление контактов, перегрузка сетей, короткое замыкание) возникает перегрев элементов, что приводит к появлению искр и возгоранию.

Пожарная безопасность обеспечивается системой предотвращения пожара и системой пожарной защиты [46]. В рабочей зоне размещены таблички с указанием номера телефона вызова пожарной охраны, кроме того, размещен схематичный план эвакуации людей при пожаре; дополнительно разработана инструкция, определяющая действия персонала в случае



возникновения очага возгорания. Согласно Статье 11 [47] установлен и выполняется запрет на курение в помещении. Определен порядок хранения и уборки отходов химических веществ, так как они используются рядом с рабочим местом. В соответствии с требованиями пожарной безопасности и охраны труда, проводится регулярный инструктаж и проверка знаний по технике безопасности на рабочем месте. Помещение оснащено первичными средствами пожаротушения: огнетушители, лопаты, ящики с песком, асбестовые одеяла.

Горючие компоненты в помещении - строительные материалы для акустической и эстетической отделки помещений, перегородки, двери, полы, перфокарты и перфоленты, изоляция кабелей и др.

В случае возникновения пожара, необходимо предпринять следующие меры: обесточить помещение, вызвать службу пожарной охраны. Если горит электроприбор (ПК) - накрыть его асбестовым одеялом или другим плотным материалом и дождаться прекращения горения из-за отсутствия доступа кислорода. Затем воспользоваться порошковым огнетушителем. Если масштабы воспламенения велики, то необходимо закрыть дверь в горящее помещение, чтобы снизить скорость распространения огня, соблюдать спокойствие и эвакуироваться.

## **6.5 Правовые и организационные вопросы безопасности**

К нормативным актам, регулирующих вопросы охраны труда, в первую очередь относится Трудовой кодекс Российской Федерации. Трудовой кодекс, охватывает вопросы от правового возникновения трудовых отношения, до детального рассмотрения трудового договора, времени отдыха и профессиональной подготовки работника, охраны труда, разрешения трудовых споров и т.д. Для обеспечения безопасности на рабочем месте нужно руководствоваться санитарными нормами и правилами, где описываются требования к микроклимату, освещению, уровням шума и

вибрации. А также ГОСТами, в которых изложена система стандартов безопасности труда.

**Вывод:**

Проанализировав условия труда на рабочем месте, где была разработана магистерская диссертация, можно сделать вывод, что компьютерный класс удовлетворяет необходимым нормам и в случае соблюдения техники безопасности и правил пользования компьютером работа в данном помещении не приведет к ухудшению здоровья работника.

Само помещение и рабочее место в нем удовлетворяет всем нормативным требованиям. Кроме того, действие вредных и опасных факторов сведено к минимуму, т.е. микроклимат, освещение, шум и электробезопасность соответствуют требованиям, предъявленным в соответствующих нормативных документах. Деятельность, осуществляемая в помещении, не представляет опасности окружающей среде.

## **Заключение**

Увеличение глубины переработки нефти, повышение качества выпускаемых нефтепродуктов, а также вовлечение в нефтепереработку всё более тяжелой и высокосернистой нефти обуславливает рост мощностей ГК.

Процесс ГК ВГО, который, являясь вторичным процессом, позволяет выпускать широкий ассортимент продуктов. ГК направлен на получение высококачественных керосиновых и дизельных дистиллятов, путём крекинга углеводородов исходного сырья в присутствии водорода на бифункциональных катализаторах. Одновременно с крекингом происходит очистка продуктов от серы, насыщение олефинов и ароматических соединений, что обуславливает высокие эксплуатационные и экологические характеристики получаемых топлив.

Основная проблема, возникающая при эксплуатации промышленных установок данного процесса, это сложность оптимизации технологических параметров ввиду сложного углеводородного состава сырья, технологических условий и дезактивации катализатора.

Особенностью современных научных методов исследования сложных физико-химических процессов и технологических систем является создание математических моделей, описывающих процессы и предсказывающих изменение состояния изучаемых систем. Высокое качество получаемых продуктов становится достижимым лишь при поддержании определенных технологических режимов

Оптимизация режимов эксплуатации имеющегося оборудования позволяет увеличить выход или повысить качество выпускаемой продукции.

В ходе работы были получены лабораторные данные по групповому составу сырья и продукта процесса ГК, разработана новая схема превращения УВ. Математическая модель составлена на основе термодинамических, кинетических закономерностей основных и побочных реакций процесса.

Проверка модели на адекватность по имеющимся составам сырья и продукта процесса ГК и технологическим параметрам с промышленной установки показала удовлетворительную сходимость расчетных и экспериментальных данных (погрешность расчета содержания ключевых компонентов не превышает 5 %).

Разработанная модель может использоваться на промышленной установке для прогнозирования состава продуктов при текущем режиме, а также определять оптимальные параметры процесса в зависимости от состава сырья.

Приложение А  
(справочное)

**Literaturübersicht**

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ61	Зырянова Ирина Владимировна		

Руководитель ВКР \_\_\_\_\_

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Белинская Наталия Сергеевна	к.т.н.		

Консультант-лингвист Отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Щеголихина Юлия Викторовна	к.ф.н.		

## 1 Literaturübersicht

Hydrocracken (auch Hydrosplalten) ist das dazu entwickelte technisch eleganteste und flexibelste, zugleich aber teuerste Konversionsverfahren.

Es handelt sich hierbei um ein katalytisches Spaltverfahren in Gegenwart von Wasserstoff bei einem Druck von 10 bis 20 MPa und ermöglicht eine nahezu vollständige Umwandlung des Einsatzproduktes. Nachteilig sind der hohe Wasserstoffbedarf und der hohe Druck, der dicke Reaktorwände erfordert. Reaktoren, die diesen Anforderungen gewachsen sind, verursachen beträchtliche Kosten. Die Versorgung des Hydrocrackers mit Wasserstoff macht den Bau einer eigenen Wasserstoff-Produktionsanlage nötig. Das erklärt, weshalb bisher relativ wenig Raffinerien über eine solche Anlage verfügen.

Das Hydrocracken hat den Vorteil, dass sich je nach Katalysator und Betriebsbedingungen die erwünschte Ausbeute in bestimmte Richtungen steuern lässt. So kann man im Hydrocracker entweder fast ausschließlich Benzin oder überwiegend Dieselkraftstoff und leichtes Heizöl bei gleichzeitig geringem Benzinanteil gewinnen [1].

Schon in den 1920 und 1930er Jahren gab es Untersuchungen und Versuche zum Hydrocracken. Durch die damit verbundenen hohen Kosten waren die Verfahren nicht wirtschaftlich. Erst zu Beginn der 1960er Jahre konnte sich das Verfahren technisch und ökonomisch durchsetzen. Die Gründe lagen zum einen an verbesserten Katalysatoren auf Zeolith-Basis als auch am wachsenden Interesse an schwefel- und stickstoffarmen Dieselkraftstoffen sowie an Komponenten zur Herstellung von Motorenbenzin. Weiterhin konnten die Rückstände des Fluid Catalytic Crackings (Light Cycle Oil (LCO), von „fines“ gereinigtes Heavy Cycle Oil (HCO), gereinigter Slurry) mittels Hydrocracken aufgearbeitet werden. Weitere – immer wichtiger werdende Quellen – sind Koker-Schwergasöl und

Deasphalted Oil (DAO). Im Jahr 2001 waren weltweit über 150 Hydrocracker mit einer Kapazität von mehr als 500.000 Tonnen pro Tag installiert [2].

### **1.1 Hydrocracken: Verwendung, Rohstoffe, Produkte**

Hydrocracken (auch Hydrospalten) ist ein katalytisches Crackverfahren der Petrochemie in Gegenwart von Wasserstoff, um höhermolekulare Kohlenwasserstofffraktionen in Zwischenprodukte zur Herstellung von Motorenbenzin, Kerosin und Dieselkraftstoff umzuwandeln. Der Prozess wird mit einem wasserstoffreichen Gas unter einem Druck von bis zu 20 MPa und bei Temperaturen bis 430°C durchgeführt. Die entstehenden Produkte sind weitgehend olefinfrei, gegenüber den Edukten Aromaten abgereichert und enthalten kaum Schwefel- oder Stickstoffverbindungen [2].

Ausgangsprodukt sind der Vakuumrückstand oder die langkettigen Normalparaffine aus der Entparaffinierung von Raffinaten. Die Moleküle werden in besonderen Crackanlagen in einer Wasserstoffatmosphäre und im Beisein spezieller Katalysatoren in kürzere Schmierstoffmoleküle zerbrochen (gecrackt). Hierbei fallen verfahrensbedingt überwiegend Isoparaffine an. In einer anschließenden Vakuumdestillation werden sie nach Viskosität getrennt und in einer nachgeschalteten Entparaffinierung entfernt. Daneben kommen bei der Schmierstoffproduktion auch noch synthetische Kohlenwasserstoffe zum Einsatz [1]. Zielprodukte des Hydrocracken sind Benzin oder Dieselkraftstoff [4].

#### **Rohstoffe [2]:**

- H<sub>2</sub>;
- Schweres Vakuumgasöl („Standard“-Feed);
- Leichtes Vakuumgasöl (seltener);
- Schweres Gasöl (seltener, wenn ökonomisch sinnvoll);
- LCO (selten, wenn verfügbar und ökonomisch sinnvoll);

- HCO (selten, wenn verfügbar, muss von „fines“ gereinigt sein, sonst droht Erosion der Pumpen und Verstopfung der Reaktoren);
- Slurry (selten, wenn verfügbar, muss ebenfalls gereinigt sein);
- DAO (selten, wenn verfügbar);
- Koker-Schwergasöl (selten, wenn verfügbar);
- Visbreaker Flashed Distillate (häufig, wenn verfügbar, Feedanteil jedoch durch den sogenannten Conradson Carbon Test (CCT) begrenzt).

**Produkte [2]:**

- wasserstoffreiches Gas (falls ein „Bleed“ erforderlich ist);
- Raffineriegas;
- LPG;
- HCU-Leichtnaphtha (Siedebereich: ~25–70/85 °C, direkt als Blendingkomponente für Benzin, aber auch als Steamcracker-Feed);
- HCU-Schwernaphtha (Siedebereich: ~70/85–170 °C, als Reformer-Feed, aber auch als Steamcracker-Feed);
- HCU-Kerosin (Siedebereich: ~170–250 °C, direkt als Jet-A1-Komponente, aber auch als Diesel-Blendingkomponente);
- HCU-Gasöl (Siedebereich: ~250–340/360 °C, direkt als Diesel-Blendingkomponente)
- HCU-Bottoms (Siedebereich: ~340/360–560 °C, als Steamcracker- oder FCC-Feed, aber auch zur Herstellung von halbsynthetischem Schmieröl).

Der anhaltende Trend der Nachfrage nach mehr leichten (Kraftstoffe) und weniger schweren (Heizöl S) Produkten sowie zunehmende Umweltauflagen sowohl an Raffinerie als auch an Verwenderanlagen beeinflussen die Weiterentwicklung der Konversionsanlagen. Zum Teil werden die bisher als Einzelbausteine der Raffinerieverarbeitung anzusehenden Konversionsverfahren durch Konversionskomplexe ergänzt oder ersetzt, die zusätzliche Komponenten enthalten, wie z. B. katalytische Entmetallisierung, Rückstandshydrierung oder Rückstandsvergasung [3].



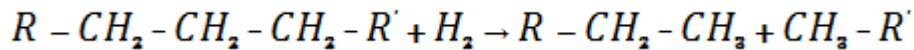
Der Investitionsaufwand ist wesentlich höher als für alle bisherigen Einzelanlagen in Raffinerien, so dass eine solche Umstellung nur zögernd erfolgt. Der Vorteil liegt in einer sehr flexiblen Verarbeitung praktisch ohne schwere Produkte - unabhängig von der Qualität des eingesetzten Rohöls [3].

## 1.2 Katalysatoren

Die katalytische Spaltung in Gegenwart von Wasserstoff, das Hydrosplalten, ist ein petrochemisches Verfahren, dessen Aufgabe es ist, besonders wasserstoffarme Erdölfraktionen oder Rückstandsöle zu hellen Produkten (Benzin, Kerosin, Diesel) umzuwandeln. Dabei werden Kohlenwasserstoffe gespalten und gleichzeitig die entstehenden ungesättigten Verbindungen hydriert. Somit müssen die verwendeten Katalysatoren beide Funktionen erfüllen und bifunktionell sein. Als Hydrier-/Dehydrierkomponente kommen Elemente der VI oder VIII Gruppe des PSH. meistens in Form von Oxiden bzw. Sulfiden, seltener jedoch als Metall in Betracht. Als saure Komponente und Träger eignen sich wie gewöhnlich  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , amorphes Alumosilicat oder Zeolithe. Hydrosplattkatalysatoren kann man je nach gestellten Anforderungen in Katalysatoren einteilen, die nur eine relativ moderate Hydrier-/Dehydrieraktivität und eine hohe Wirksamkeit in der Säurekatalyse aufweisen. sowie, umgekehrt, in Katalysatoren, die über eine ausgeprägte hydrierende/dehydrierende Wirkung, aber über eine niedrige Aktivität in säurekatalysierten Reaktionen verfügen. Bei einer geringen Hydrier-/Dehydrierfähigkeit des Katalysators (Ni-, Mo- oder W-Oxide bzw. Sulfide) erhält man ein Produktgemisch, das dem bei der katalytischen Spaltung mit erhöhtem Anteil an aromatischen und verzweigten Kohlenwasserstoffen ähnelt und typisch für Benzine ist. Setzt man als Hydrier-/Dehydrierkomponente Metalle wie Pt, Pd oder Ni ein, erzeugt man bevorzugt durchhydrierte Produkte, die sich zur Herstellung von Diesel oder Düsentreibstoff eignen. Das Verhältnis von iso-Paraffinen zu n-Paraffinen ist in diesem Fall niedriger wie beim katalytischen

Spalten. Demzufolge begünstigt ein Übergewicht der Hydrier-/Dehydrieraktivität gegenüber der Wirkung acider Zentren die Bildung von Diesel [5].

Generell lässt sich die Summengleichung für das Hydrospalten sehr vereinfacht wie folgt formulieren:



Je nach Reaktorbetriebsweise und Katalysatortyp kann mit unterschiedlicher Intensität gespalten werden, sodass sich verschiedene Produktzusammensetzungen aus dem gleichen Einsatzstoff ergeben. Für eine Flüssiggas- und Benzinfahrweise verwendet man als Katalysatorträger in der Regel ein mit Seltenen Erden ausgetauschten Y-Zeolith in Kombination mit aluminiumoxidgeträgertem Nickel- und Molybdänoxid. Für die Herstellung von Diesel oder Düsentreibstoffe setzt man hingegen ein mit Pt beladenes amorphes Alumosilicat bzw. einen Pt-, Pd- oder Ni-haltigen, partiell dekationisierten Y-Zeolith ein. In diesem Fall ist jedoch die vorherige Entfernung von Heteroverbindungen im Einsatzgemisch erforderlich. Eine besondere Variante des Hydrospalten ist der Selecioforming-Prozess, bei dem man mit Hilfe des engpongen Pt- oder Ni-haltigen Erionits die wenig klopfesten n-Paraffine aus Benzinfraktionen formselektiv entfernt. Eine Erweiterung der Katalysatorpalette auf die metallbeladenen, meso-/mikroporösen Alumosilicate vom Typ MCM-41/ZSM-5 macht es möglich, auch flüssige biogene Reststoffe als Alternative zu fossilen Rohstoffquellen sehr effektiv zu Grundhemikalien umzuwandeln. So kann man z. B mit einem Katalysatorsystem NiMo/(Al-MCM-4I//ZSM-5) beim tiefen Hydrospalten von Pflanzenölrückständen eine Ausbeute an kurzkettigen Olefinen von über 60% erreichen [5].

### **1.3 Desaktivierung von Katalysatoren**

Ein Katalysator kann definiert werden als eine Substanz, die die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht und innerhalb des

katalytischen Zyklus regeneriert wird. Die Implikation dabei ist, dass sich der Katalysator im Verlauf des Prozesses nicht verändert. Allerdings ist bei allen katalytischen Prozessen die Desaktivierung unvermeidlich. Prinzipiell desaktivieren alle Katalysatoren (Abb. 1); die Aktivität mancher Katalysatoren kann aber durch Regenerierung zurückgewonnen werden.

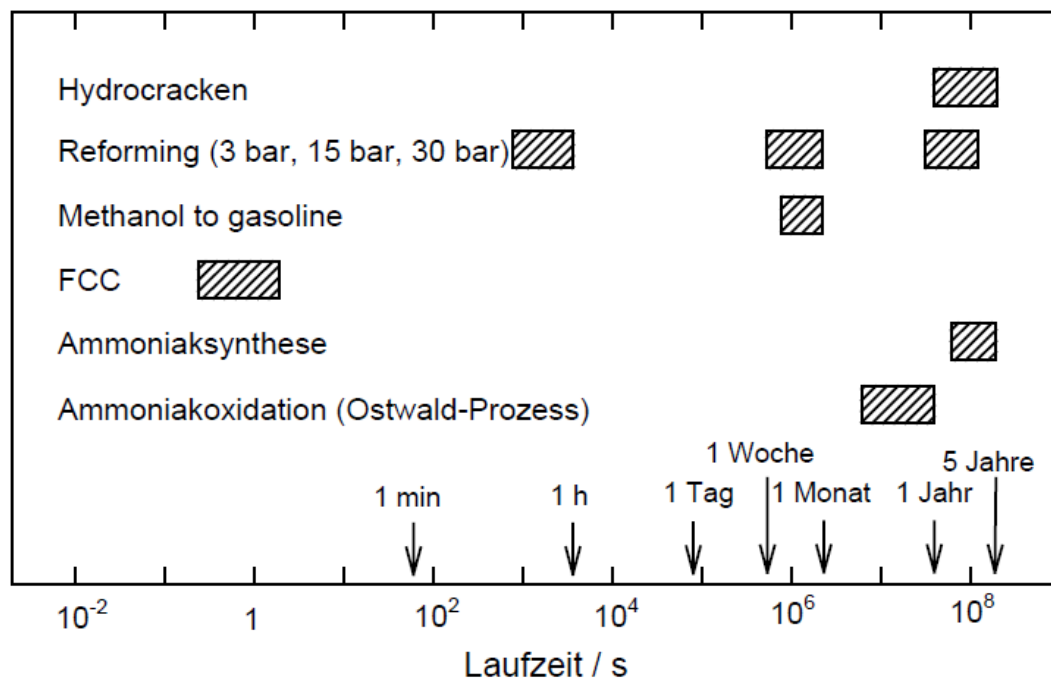


Abbildung 1 – Lebensdauer von Katalysatoren in verschiedenen technischen Prozessen

Die Kenntnis der chemischen und physikalischen Gründe für die Desaktivierung ist von größter Wichtigkeit für die Präparation desaktivierungsresistenter Katalysatoren, für die Operationsweise industrieller chemischer Reaktoren und für die Untersuchung spezifischer Regenerierungsmethoden. Die Gründe für die Desaktivierung können in mehrere Klassen eingeteilt werden [6]:

- Verlust der Aktivität durch starke Chemisorption von Komponenten des Eduktgemischs oder von Reaktionsprodukten an den aktiven Zentren des Katalysators.
- Bei katalytischen Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen finden Nebenreaktionen auf der Katalysatoroberfläche statt, die zur Bildung von

Kohlenwasserstoffablagerungen (Koksdepositen) führen. Diese blockieren die aktiven Zentren und/oder die Poren.

- Verlust der Aktivität durch strukturelle Veränderung des Katalysators.

Die Bildung von Koksdepositen wird oft als der Aufbau von sehr sperrigen, polyaromatischen Systemen mit graphitartiger Struktur beschrieben. Diese Definition ist jedoch bei vielen Beispielen der Desaktivierung von Zeolith-Katalysatoren zu eng. Oft werden Kohlenwasserstoffreaktionen zum Beispiel bei relativ niedrigen Temperaturen durchgeführt, bei denen die bevorzugte Bildung polyaromatischer Rückstände unwahrscheinlich ist. Beispiele für solche Reaktionen sind die Alkylierung von Benzol mit Olefinen oder die Alkylierung von Isobutan mit Butenen. Die Desaktivierung erfolgt bei solchen Reaktionen durch Kohlenwasserstoffablagerungen mit olefinischem oder sogar paraffinischem Charakter. Eine allgemein gültige Definition von Koks ist: "Koks besteht aus kohlenstoffhaltigen Ablagerungen, die wasserstoffärmer sind als die Reaktanden, aus denen sich der Koks bildet" [6].

Die Zusammensetzung der Koksdeposite hängt von den Charakteristika des jeweiligen katalytischen Systems, also dem Katalysatortyp, dem Edukt und den Reaktionsbedingungen ab. Die Reaktionstemperatur spielt oft die wesentliche Rolle. Bei niedriger Reaktionstemperatur ( $< 200\text{ °C}$ ) beinhaltet die Koksbildung vor allem Umlagerungs- und Kondensationsreaktionen. Der gebildete Koks ("soft coke") ist daher nicht vorwiegend polyaromatisch, seine Fixierung auf dem Katalysator ist vor allem durch starke Adsorption und/oder geringe Löslichkeit/geringen Dampfdruck begründet. Bei hohen Temperaturen ( $> 350\text{ °C}$ ) sind die Kokskomponenten polyaromatisch ("hard coke"). Im Folgenden wird darum näher auf die verwendete Reaktion zur Verkokung von Katalysatoren sowie zur Untersuchung der Aktivität regenerierter Katalysatoren eingegangen [6].

## 1.4 Die Kohlenwasserstoffe

Erdöl enthält eine Vielzahl verschiedenartiger Verbindungen, die im Wesentlichen aus Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H) bestehen. Daneben finden sich immer auch Verbindungen mit Schwefel, Stickstoff, Sauerstoff und Spurenelementen.

Die Bausteine dieser Verbindungen, die chemischen Elemente, unterscheiden sich außer in ihren allgemeinen chemischen Eigenschaften auch durch ihre so genannte Wertigkeit, d.h. ihr Vermögen, sich mit einem oder mehreren Atomen zu Molekülen zu verbinden. Wasserstoff ist einwertig, d.h. ein H-Atom kann nur ein einziges Atom an sich binden. Der Kohlenstoff tritt immer vierwertig auf: z.B.  $\text{CH}_4$ . Er bildet das Gerüst der Kohlenwasserstoffmoleküle, in denen die einzelnen C-Atome sich kettenförmig, verzweigt oder ringförmig aneinanderreihen. Wenn die C-Atome miteinander einfach verbunden sind, spricht man von gesättigten Kohlenwasserstoffen. Es kommen aber auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe vor, in denen zwei C-Atome doppelt oder dreifach aneinandergebunden sind (so genannte Doppel- bzw. Mehrfachbindung) [3].

Je nach Art der Bindung der C-Atome aneinander unterscheidet man bei der Mineralölverarbeitung vier Hauptgruppen von Kohlenwasserstoffen: Paraffine, Olefine, Naphthene und Aromaten.

**Die Paraffine** (chemische Nomenklatur: Alkane) sind gesättigte Kohlenwasserstoffe. Bei ihnen sind die C-Atome entweder in einer geraden Kette (Normal-Paraffine) oder in einer Kette mit Verzweigungen (Iso-Paraffine) miteinander verbunden. Der einfachste Kohlenwasserstoff heißt Methan ( $\text{CH}_4$ ). Er ist Hauptbestandteil des Erdgases. Danach folgt das gasförmige Ethan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ). Die beiden nächst höheren Paraffine Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) und Butan ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) sind unter Normalbedingungen ebenfalls gasförmig. Sie lassen sich aber durch verhältnismäßig geringen Druck verflüssigen und in Druckbehältern transportieren (Flüssiggas). Es folgen die Kohlenwasserstoffe Pentan, Hexan, Heptan, Oktan mit

fünf bis acht C-Atomen, die flüssig sind. Höhere Normal-Paraffine ab 17 C-Atomen sind bei Umgebungstemperatur fest (Wachs).

Der einfachste gesättigte «verzweigte» Kohlenwasserstoff ist das Iso-Butan. Iso-Paraffine unterscheiden sich von den Normal-Paraffinen nur in der Anordnung bzw. Struktur ihrer Atome, nicht aber in der Summenformel. Diese Verschiedenheit in der Struktur bedingt auch unterschiedliche chemische und vor allem physikalische Eigenschaften und bewirkt beispielsweise ein unterschiedliches Verhalten im Ottomotor.

Chemisch gesehen sind Paraffine in Folge ihres gesättigten Charakters wenig reaktionsfreudig. Ihre thermische Stabilität indes nimmt mit zunehmender Kettenlänge stark ab. Aus diesem Grund sind Dieselkraftstoffe mit hohem Paraffinanteil besonders rund freudig, neigen aber zum Ausscheiden von festem Paraffin bei winterlich tiefen Temperaturen [3].

**Die Olefine** (chemische Nomenklatur: Alkene) sind im Erdöl vor Natur aus nicht vorhanden. Sie entstehen, teilweise gesollt, bei weiterverarbeitenden Prozessen wie den Crack-Verfahren. Der einfachste ungesättigte Kohlenwasserstoff ist das gasförmige Ethen ( $C_2H_4$ , auch Ethylen genannt). Die nächst höheren Olefine heißen Popen, Fenten usw.

Die Olefine unterscheiden sich von den Paraffinen durch ihre Reaktionsfreudigkeit. Die so genannte Doppelbindung lässt sich durch Anlagerung reaktiver Substanzen leicht zu einer Einfachbindung aufspalten. Daher ist es möglich, mehrere diese Moleküle zu langen Ketten zu verlanden, die die Grundlage moderner Kunststoffe bilden. Deshalb sind vor allem Ethen und Propen bevorzugte Grundstoffe für die chemische Weiterverarbeitung (z.B. Polyethylen) [3].

**Die Naphthene** (auch Cycloalkane genannt) sind, obwohl gesättigt, weitaus reaktionsfähiger als die Paraffine. Am häufigsten sind Länge mit fünf, sechs oder sieben Kohlenstoffatomen. Doch gibt es auch Naphthene mit zwei oder mehrerer Ringen und solche, bei denen am Ring ein oder mehrere Seitenketten hängen. Naphthenische Kohlenwasserstoffe zeichnen sich durch Kältebeständigkeit aus.

**Die Aromaten.** Das Grundgerüst der Aromaten ist ein besonders stabiler Ring (Benzolring) aus sechs Kohlenstoffatomen, der abwechselnd drei C-C-Doppel- und drei C-C-Einfachbindungen enthält (Benzolring). Mit dem aromatischen Ring können weitere Ringsysteme oder auch Seitenketten verbunden sein. Je nach der Stellung der Seitenketten zueinander am Benzolring gibt es verschiedene Isomere.

Die Struktur des Ringes gibt den Aromaten besondere Eigenschaften. So sind sie sehr beständig gegen hohe Temperaturen und zeigen eine gute Klopfestigkeit in Motoren. Einige haben einen aromatischen Geruch, dem diese Verbindungsklasse ihren Namen verdankt. Wegen ihrer chemischen Reaktionsfreudigkeit sind sie weit verbreitete Ausgangsstoffe für die chemische Industrie. Sie sind gute Lösungsmittel [3].

## 1.5 Hydrocrackreaktionen

Grundsätzlich umfasst das katalytische Hydrocracken drei primäre chemische Prozesse [7]:

- Cracken von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen mit hohem Molekulargewicht, gefunden in Erdöl-Rohöl, in niedriger siedende Kohlenwasserstoffe mit niedrigerem Molekulargewicht.
- Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen (entweder in der ursprünglichen Beschickung vorhanden oder während des Crackens der hochsiedenden Kohlenwasserstoffe mit hohem Molekulargewicht gebildet), um gesättigte Kohlenwasserstoffe zu erhalten, die üblicherweise als Paraffine oder Alkane bezeichnet werden.
- Hydrierung aller Schwefel-, Stickstoff- oder Sauerstoffverbindungen in dem ursprünglichen Einsatzmaterial zu gasförmigem Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Wasser.

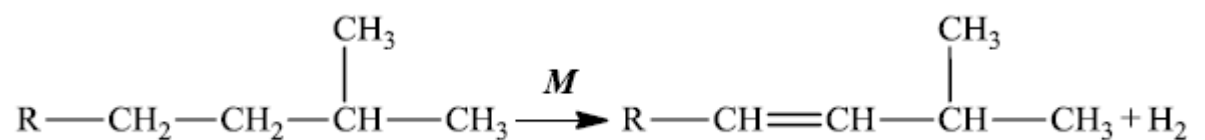
Die obigen primären Prozesse umfassen zu viele komplexe Reaktionen, um jede von ihnen im Detail zu beschreiben. Die folgenden vier Reaktionen sind Beispiele für diese komplexen Reaktionen:

- Reaktion 1: Die Addition von Wasserstoff an Aromaten wandelt sie in hydrierte Ringe um. Diese werden dann leicht unter Verwendung von Säurekatalysatoren gecrackt.
- Reaktion 2: Cracken von Säurekatalysatoren öffnet paraffinische Ringe, bricht größere Paraffine in kleinere Stücke und erzeugt Doppelbindungen.
- Reaktion 3: Addition von Wasserstoff an olefinische Doppelbindungen, um Paraffine zu erhalten.
- Reaktion 4: Isomerisierung von verzweigten und geradkettigen Paraffinen.

Das Hydrocracken an bifunktionellen Katalysatoren stellt neben dem katalytischen Cracken an sauren Katalysatoren ein drittes prinzipielles Verfahren zur Umwandlung schwerer Erdölfractionen in wertvolle niedriger siedende Produkte dar. Sein Vorteil liegt besonders in der hohen Flexibilität, d. h. durch Wahl der Betriebsbedingungen lassen sich die relativen Mengen des anfallenden Dieselöls, Kerosins und Benzins weitgehend steuern. Auch eine Hydroisomerisierung ist bei milder Fahrweise möglich. Die Produkte fallen schwefel-frei an. Besonders flexibel ist das Verfahren, wenn Katalysatoren hoher Hydrier/Dehydrier-Aktivität bezogen auf die Acidität verwendet werden. Der sehr komplexe Mechanismus des Hydrocrackens gestittiger Kohlenwasserstoffe verläuft über Alkene und Carbenium-Ionen. Er setzt sich aus zahlreichen aufeinanderfolgenden und parallelen Schritten zusammen, die sich in sechs Grundreaktionen einteilen lassen, nämlich Dehydrierung/Hydrierung, Protonen-Anlagerung an Alkene, konkurrierende Chemisorption der Alkene an sauren Zentren sowie Hydrid-Verschiebung, Gerüstumlagerung und  $\beta$ -Spaltung der Carbenium-Ionen [8].

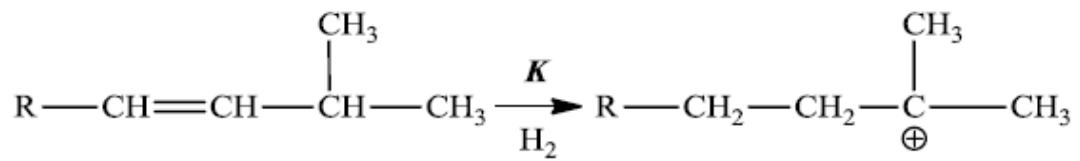
Der Reaktionsmechanismus auf dem Katalysator besteht aus mehreren Stufen:

1. Bildung Olefin:

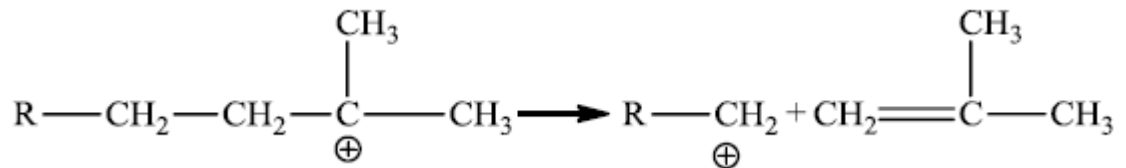




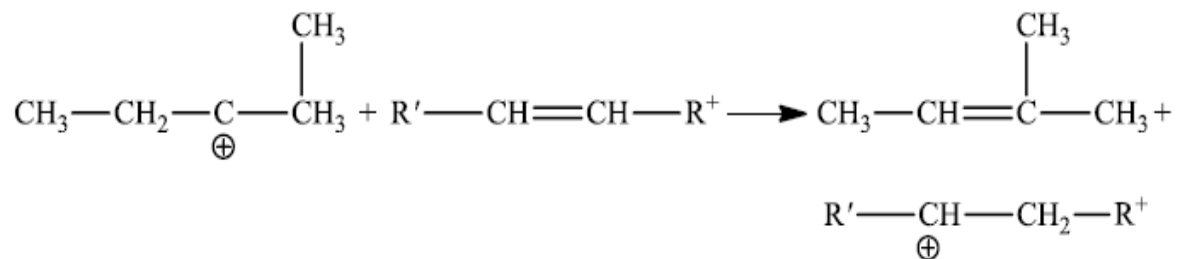
2. Die Bildung eines tertiären Carbeniumions:



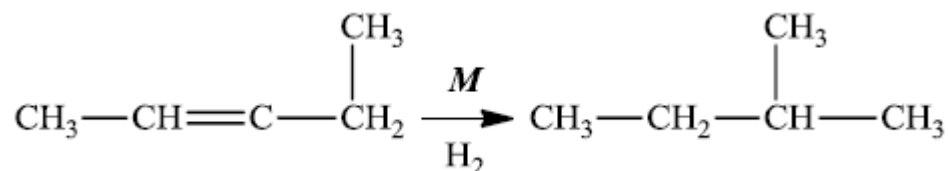
3. Cracking:



4. Die 6. Die Reaktion von Carbeniumions und Olefinen:



5. Hydrierung von Olefinen:



M - Metallzentrum des Katalysators; K - Säure-Katalysator entfernt.

## 1.6 Verfahren

Beim Hydrocracken werden bifunktionelle Katalysatoren eingesetzt, die sowohl über eine hydrierende Metallfunktion als auch über einen Träger wie Alumosilicate mit Säurefunktion verfügen. Für schwefelhaltige Einsatzstoffe werden meist die Metallkombinationen Kobalt und Molybdän (sog. CoMo-Cat) aber auch Nickel/Molybdän (NiMo-Cat) und Nickel/Wolfram eingesetzt, bei dem

schwefelfreien Edukt der 2. Stufe (s. u.) können auch platindotierte Katalysatoren eingesetzt werden. Zur Prozessdurchführung sind Mengen von bis zu 500 m<sup>3</sup> an Wasserstoff pro Tonne Einsatzstoff notwendig [2].

Das Verfahren kann einstufig oder zweistufig im Festbettreaktor durchgeführt werden. Im einstufigen Prozess werden nur schwefelresistente Kobalt-Molybdän-Katalysatoren eingesetzt. Diese haben den Nachteil einer eher geringen Aktivität, entfernen aber die Heteroverbindungen und deaktivieren kaum. Nicht umgesetztes Produkt (sogenannte HCU-Bottoms oder unkonvertiertes Öl, siehe auch Hydrowax) wird normalerweise als Alternative Feedstock für einen Steamcracker verwendet. Der einstufige Prozess hat den Vorteil, dass das teure wasserstoffresistente Hochdruckequipment nicht zweimal installiert werden muss.

Um die höhere katalytische Aktivität von Nickel- oder Platinhaltigen Katalysatoren auszunutzen, werden vermehrt mehrstufige Prozesse eingesetzt. Dabei wird wie beim Einstufen-Prozess im ersten Schritt meist ein CoMo-Katalysator eingesetzt. Die entstehenden, von Schwefel und Stickstoff befreiten HCU-Bottoms werden im zweiten Schritt mit anderen hochaktiven Katalysatoren umgesetzt (rezirkuliert bis zum „Verschwinden“) [2].

Das Hydrosalten von schweren Gasen fraktionell. Vakuumdestillat und flüssigen biogenen Reststoffen führt man je nach Katalysatortyp bei Temperaturen zwischen 320 und 420 °C und Drucken zwischen 10 und 20 MPa durch. Die technische Realisierung des Hydrosaltens ist auf verschiedene Weise möglich. Den prinzipiellen Aufbau einer zweistufigen Hydrosaltanlage gibt Abb. 2 wieder.

In der ersten Stufe erfolgt die Entfernung von Schwefel-, Stickstoff- und metallorganischen Verbindungen aus dem Einsatzgemisch durch die klassische Hydroraffination. Nach Abtrennen der gelösten Gase und C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe leitet man das hydroraffinierte Produkt zusammen mit Wasserstoff in den eigentlichen Hydrocracker ein. Im Reaktor ist der Hydrosaltkatalysator in mehreren Schichten übereinander angeordnet, sodass man das Reaktionsgemisch durch die Zufuhr des kalten Wasserstoffgases jeweils zwischen den Schichten kühlen kann. Beim Hydrocracken werden große Moleküle

des Wachsdestillats in kleinere zerbrochen. Hierzu wird das Gasöl mit Wasserstoff vermisch, erhitzt und durch einen mit einem Festbettkatalysator versehenen Reaktor geschickt [5]. Danach gelangen die Kohlenwasserstoffe in einen Abscheider, wo der überschüssige Wasserstoff abgetrennt und in den Kreislauf zurückgeführt wird. Nach Abtrennung der Gase wiederholt sich der Vorgang in der 2. Stufe. Im abschließenden Fraktionierturm werden die flüssigen Erzeugnisse aufgeteilt. Die schweren Rückstände, die nach der Fraktionierung verbleiben, können zum Ausgangspunkt der 2. Stufe zurückgeleitet werden und durchlaufen erneut die Anlage.

Die Produktzusammensetzung ist je nach Prozessführung und Katalysatortyp in weiten Bereichen steuerbar. So kann man im Hydrocracker entweder fast ausschließlich Benzin (Siedebereich – 25-170 °C) oder überwiegend Mitteldestillate wie Dieselkraftstoff und leichtes Heizöl (Siedebereich~ 170-340/360°C) gewinnen [5].

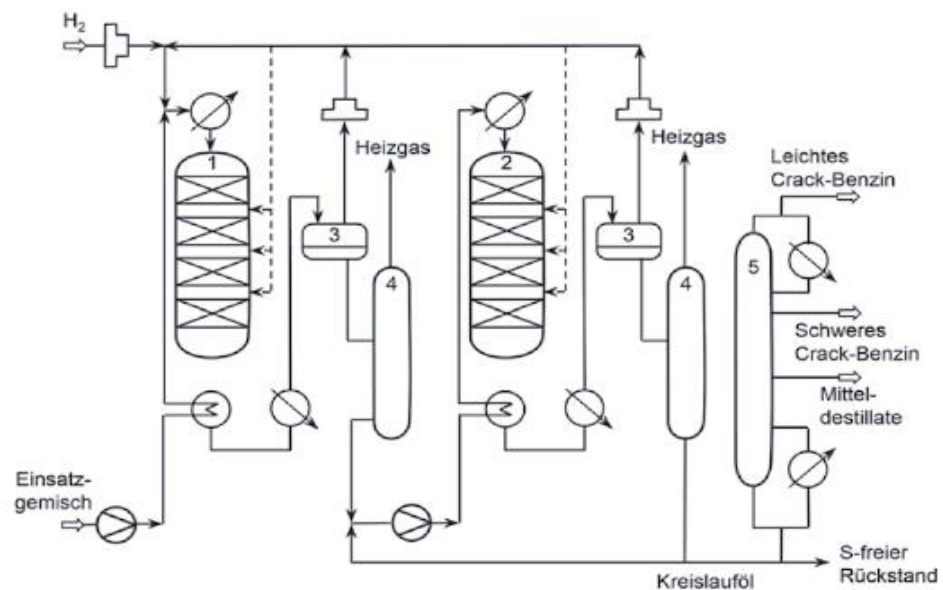


Abbildung 2 – Verfahrensfliessbild einer zweistufigen Hydrosplatanlage

1,2 – Reaktoren; 3 – Separator; 4 – Abstreiferkolonne (Stripper);

5 – Fraktionierkolonne

Es gibt viele verschiedene proprietäre Hydrocracker-Designs, die für die Verwendung in Lizenz verfügbar sind, wie dies bei vielen anderen Verfahren der Fall ist, die in Erdölraffinerien verwendet werden [7].

Das Hydrocracken hat den Vorteil, dass sich je nach Katalysator und Betriebsbedingungen die erwünschte Ausbeute in bestimmte Richtungen verschieben lässt. So kann man im Hydrocracker entweder fast überwiegend Benzin oder überwiegend Dieseldieselkraftstoff und leichtes Heizöl bei gleichzeitig geringem Benzinanteil gewinnen. Von Nachteil sind der hohe Wasserstoffbedarf und der hohe Druck, der z.B. 15 bis 20 cm starke Reaktorwände erfordert. Reaktoren, die diesen Anforderungen gewachsen sind, verursachen erhebliche Kosten. Die Versorgung des Hydrocrackers mit Wasserstoff erfordert meist den Bau einer eigenen Wasserstoffproduktionsanlage [9].

Im praktischen Betrieb unterliegen Hydrospaltkatalysatoren einer mehr oder weniger schnellen Desaktivierung. Die Hauptursache der Katalysator-desaktivierung ist die Koksablagerung an den sauren Zentren des Trägers, aber auch die Abscheidung von Schwermetallionen [5].

### **Literaturverzeichnis**

1. Katalytisches Cracken. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.aral.de/de/forschung/wissen/raffinerie-verfahren/katalytisches-cracken.html> (Дата обращения 5.05.18).
2. Hydrocracken. [Электронный ресурс]. URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Hydrocracken> (Дата обращения 5.05.18).
3. Mineralöl und Raffinerien. Hydrocracken. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.yumpu.com/de/document/view/7427659/raffinerien-mwv/28> (Дата обращения 5.05.18).
4. Lexikon der Chemie. Hydrospalten. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/hydrospalten/4267> (Дата обращения 5.05.18).
5. Wladimir Reschetilowski: Einführung in die Heterogene Katalyse. Springer-Verlag, 2015, ISBN 978-3-662-46984-2 S.277 (eingeschränkte Vorschau in der Google-Buchsuche).

6. Rouven Josl. Regenerierung desaktivierter Zeolith - Katalysatoren durch Hydrocracken der Koksdeposite: Abhandlung zur Erlangung der Würde eines (Dr. rer. nat.). – Stuttgart, 2005. – 128 S.
7. Hydrocracking. [Электронный ресурс]. URL: <http://en.citizendium.org/wiki/Hydrocracking> (Дата обращения 5.05.18).
8. Das Hydrocracken schwerer Erdölfraktionen. Zur Flexibilität des Verfahrens und zum Reaktionsmechanismus. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.researchgate.net/publication/230419249> (Дата обращения 5.05.18).
9. Erdöl - Entstehung-Gewinnung-Nutzung. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.grin.com/document/100543> (Дата обращения 5.05.18).

## Приложение Б (обязательное)



Рисунок Б.1 – Причинно-следственная диаграмма

**Приложение В**  
(обязательное)

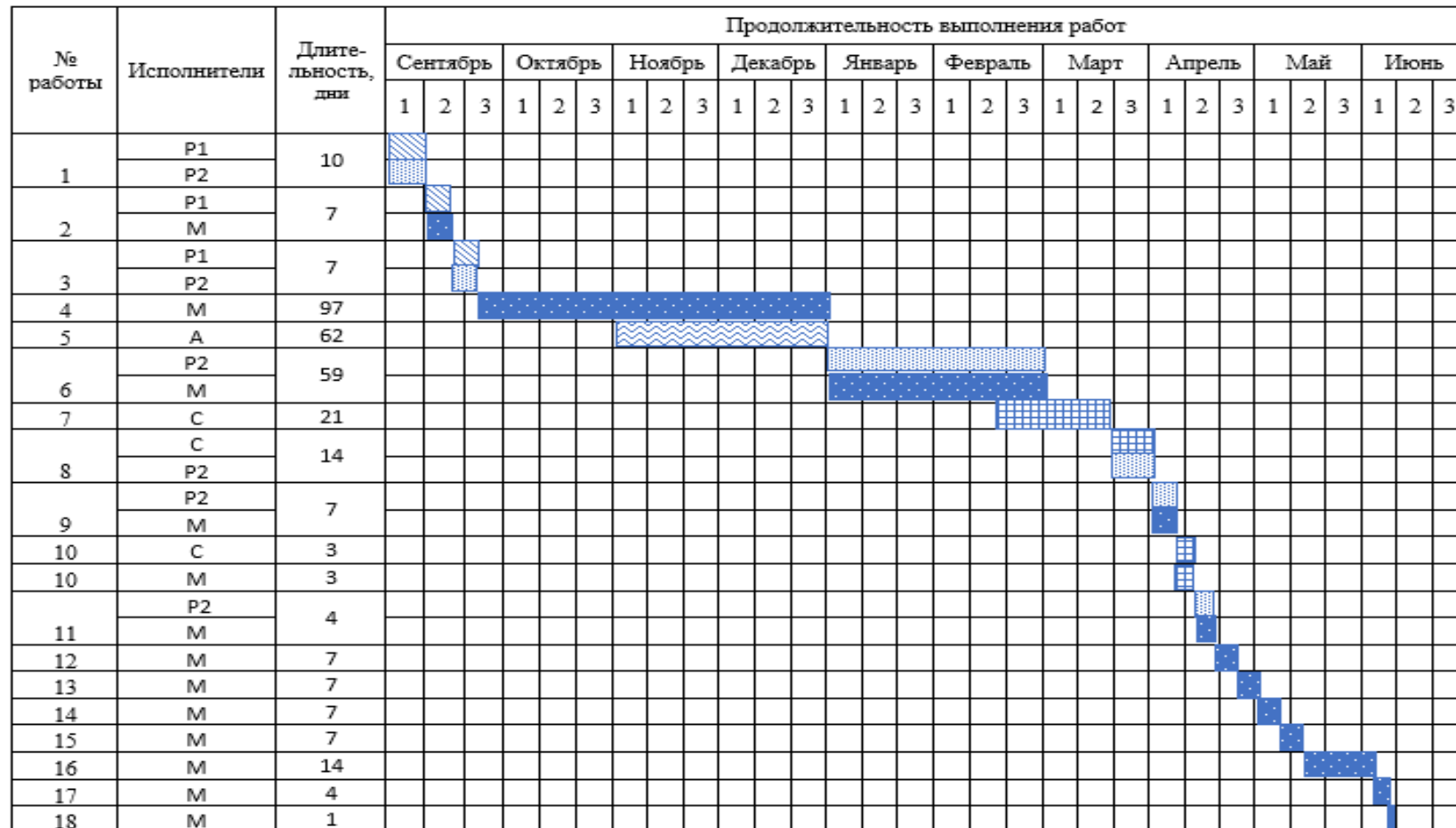


Рисунок В.1 – Календарный план-график

## Список публикаций

1. Зырянова И.В., Назарова Г.Ю. Определение группового состава вакуумного газойля // Проблемы геологии и освоения недр. Труды XVII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 155-летию со дня рождения академика В.А. Обручева и 135-летию академика М.А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы и 110-летию первого выпуска горных инженеров в Сибири. Том X: Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во ТПУ, 2018. – XXX с.
2. Зырянова И.В., Белинская Н.С. Исследование процесса гидрокрекинга вакуумного газойля// Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева, Томск, 21– 24 мая 2018. – Томск: ТПУ, 2018. – с. 372-373.
3. Белинская Н.С., Францина Е.В., Зырянова И.В., Луценко А.С., Майлин М.В., Иванчина Э.Д. Расчеты на модели и мониторинг работы колонны стабилизации на установке гидродепарафинизации дизельных топлив // Химическая промышленность сегодня: Ежемесячный научно-технический журнал. – 2017 – №. 5. – С. 3-8.
4. Белинская Н.С., Францина Е.В., Луценко А.С., Попова Н.В., Зырянова И.В. Математическое моделирование процесса каталитической депарафинизации дизельного топлива // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения), 03 – 05 ноября 2016 г. – с. 36-37.
5. Зырянова И.В., Попова Н.В., Белинская Н.С. Повышение эффективности процесса стабилизации на установке каталитической



- депарафинизации средних дистиллятов // Перспективы развития фундаментальных наук [Электронный ресурс]: сборник трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Россия, Томск, 26-29 апреля 2016 г. / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск: Изд-во – Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2016. – с. 62-64.
6. Зырянова И.В., Попова Н.В., Белинская Н.С. Исследование влияния технологических параметров в колонне стабилизации установки каталитической депарафинизации на содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета. Том 2 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – с. 495-497.
7. Белинская Н.С., Иванчина Э.Д., Попова Н.В., Зырянова И.В. Модернизация колонны стабилизации на установке гидродепарафинизации дизельных топлив // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 6-й международной научно-технической конференции (Омск, 25-30 апреля 2016 г.). - Омск: Изд-во ОмГТУ, 2016. – с. 5-6
8. Зырянова И.В., Белинская Н.С., Францина Е.В. Анализ мониторинговых данных работы колонны стабилизации на установке каталитической депарафинизации // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва (г. Томск, 29 мая – 01 июня 2017 г.) / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. – с. 304-305.

9. Belinskaya N.S., Frantsina E.V., Ivanchina E.D., Popova N.V., Zyryanova I.V., Averyanova E.V. Intensification and forecasting of low-pour-point diesel fuel production via modelling reactor and stabilizer column at industrial unit // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2016 – Vol. 43. – p. 1-6.
10. Zyryanova I.V., Popova N.V., Belinskaya N.S. Influence of technological parameters of stabilization column operation (a part of diesel fuel production unit) on the content of hydrogen sulphide in stable gasoline // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета. Том 2 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – с. 1197-1199
11. Ivanchina E.D., Belinskaya N.S., Frantsina E.V., Nazarova G.Yu., Zyryanova I.V., Glik P.A. Studying the process of hydrocracking of vacuum gas oil // CATALYTIC HYDROPROCESSING IN OIL REFINING. III Scientific-Technological Symposium (STS-III) (April 16-20, 2018, Lyon, France) [Electronic resource]: Abstracts / Boreskov Institute of Catalysis SB RAS; ed.: Prof. Alexandr Noskov, Prof. Andrey Zagoruiko, Dr. Oleg Klimov – Novosibirsk: BIC, 2018. – p. 143-144.

## Список использованных источников

1. Капустин В.М. Инновационное развитие нефтепереработки и нефтехимии России // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. – №6. – С. 3-7.
2. Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Винокуров Б.В. Место гидрогенизационных процессов в модернизации нефтеперерабатывающей промышленности России // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2014. – №7. – С. 8-11.
3. Хавкин В.А., Винокуров Б.В., Гуляева Л.А., Шмелькова О.И., Виноградова Н.Я. О схемах НПЗ глубокой переработки нефти за рубежом и в России // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. – №5. – С. 3-7.
4. Галкин В.В., Махиянов В.А., Левинбук М.И. Комплексный анализ эффективности схем переработки нефти в зависимости от мощности НПЗ в условиях изменения законодательства РФ. Часть 2 (с учётом схем глубокой переработки, влияния цены нефти) // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2014. – №2. – С. 3-9.
5. Иванова А.С., Корнеева Е.В., Бухтиярова Г.А., Нуждин А.Л., Буднева А.А., Просвирин И.П., Зайковский В.И., Носков А.С. Гидрокрекинг вакуумного газойля в присутствии нанесенных Ni-W-катализаторов // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52. – №3. – С. 457-469.
6. Зырянова И.В., Назарова Г.Ю. Определение группового состава вакуумного газойля // Проблемы геологии и освоения недр. Труды XVII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 155-летию со дня рождения академика В.А. Обручева и 135-летию академика М.А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы и 110-летию первого выпуска горных инженеров в Сибири. Том X:

- Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во ТПУ, 2018. – XXX с.
7. Маков В.М. Анализ состояния нефтеперерабатывающей промышленности Российской Федерации // Вестник экономики и менеджмента. – 2017 – 2(8). – С. 58-67.
  8. Солодова Н.Л., Черкасова Е.И. Тенденции развития нефтепереработки в России // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19. – В. 21. – С. 57-64.
  9. Дик П.П. NiMo катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, обеспечивающие высокий выход дизельной фракции: дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 2017 г. – 136 с.
  10. Казаков М.О., Надеина К.А., Климов О.В., Дик П.П., Корякина Г.И., Перейма В.Ю., Сорокина Т.П., Доронин В.П., Князева Е.Е., Иванова И.И., Носков А.С., Головачев В.А., Кондрашев Д.О., Клейменов А.В., Ведерников О.С., Храпов Д.В., Панов А.В. Разработка новых отечественных катализаторов глубокой гидропереработки вакуумного газойля // Катализ в промышленности. – 2016. – 16(6). – С. 85-93.
  11. Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Чернышева Е.А., Петров С.М., Лахова А.И. Превращение углеводородов в процессе гидрокрекинга // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2017. – №4. – С. 4-8.
  12. Назаров Т. Э., Долматов Л. В. Развитие катализаторов гидрокрекинга // Баш. хим. ж.. – 2013. – №2. – С. 119-124.
  13. Белинская Н.С. Совершенствование работы сопряженной системы «реактор – колонна стабилизации» процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций нефти методом математического моделирования: дисс. ... канд. техн. наук. – Томск, 2015. – 170 с.
  14. Вутолкина А.В., Глотов А.П., Егазарьянц С.В. и др. Гидрокрекинг вакуумного газойля на биметаллических Ni-Mo сульфидных

- катализаторах на основе мезопористого алюмосиликата Al-HMS // Химия и технология топлив и масел. – 2016. – № 5. – С. 32-39.
15. Магомедов Р.Н., Попова А.З., Марютина Т.А., Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н. Состояние и перспективы деметаллизации тяжелого нефтяного сырья (обзор) // Нефтехимия. – 2015. – Т.55, №4. – С. 267-290.
16. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. — Спб.: Недра, 2013. 541 с.
17. Sahu R., Song B.J., Im J.S., Jeon Y.P., Lee C.W. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015 – Vol. 27. – p. 12-24.
18. Дик П.П. Гидрокрекинг вакуумного газойля на NiMo/ААС-Аl2O3 катализаторах, приготовленных с использованием лимонной кислоты: влияние температуры термообработки катализатора. // Катализ в промышленности. – 2017. – Т. 17, № 5. – С. 359-372.
19. Рудин М.Г., Сомов В.Е., Лебедской-Тамбиев М.А. Карманный справочник нефтепереработчика. 3-е изд., испр. и доп. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2015. 352 с.
20. Сибаров Д.А., Смирнова Д.А. Катализ, каталитические процессы и реакторы: учеб. пособие. СПб.: Изд-во «Лань», 2016. 200 с.
21. Гайле А.А., Богомолов А.И., Громова В.В. Химия нефти и газа: учеб. пособие для вузов. СПб: Химия, 1995. 446 с.
22. Солодова Н.Л., Халикова Д.А. Химическая технология переработки нефти и газа: учебное пособие. М-во образ. и науки России,. Казан. нац. исслед. технол. ун-т. Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. 120 с.
23. Капустин В.М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти: учебник. Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина (РГУ Нефти и Газа). М.: Химия, 2013. 496 с.
24. Попова Н.В. Разработка математической модели процесса каталитической депарафинизации средних дистиллятов: дипломный

- проект / Н.В. Попова; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Институт природных ресурсов (ИПР), Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики (ХТТ и ХК); науч. рук. Н.С. Белинская. — Томск, 2017.
25. Занин И.К. Оптимизация процессов регенерации катализаторов риформинга, дегидрирования, гидроочистки в аппаратах циркуляционных контуров: дисс. ...канд. техн. наук. — Томск, 2016. — 166 с.
26. Абдуллин А.И., Сираев И.Р. Гидрокрекинг как процесс получения дизельного топлива // Вестник Казанского технологического университета. — Т. 19. - № 10. — 2016. — С. 41-43.
27. Кондрашева Н.К., Кондрашев Д.О. Использование современных гидропроцессов для получения высококачественных маловязких судовых топлив // Катализ в промышленности. — 2016. — Т. 16, № 5. — С. 14-23.
28. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд.; под ред. Глаголевой О.Ф., Лыкова О.П. Спб.: ЦОП «Профессия», 2011. 944 с.
29. Нигметов Р.И., Нурахмедова А.Ф, Попадин Н.В. Современные направления каталитической гидропереработки высокосернистых остатков атмосферной и вакуумной перегонки // Вестник Астраханского государственного технического университета .— 2016 .— № 2 .— С. 30- 37.
30. Гиндуллина Т.М., Дубова Н.М. Хроматографические методы анализа: учебно-методическое пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. 80 с.
31. Богомоллов А.И., Темьянко М.Б., Хотынцева Л.И. Современные методы исследования нефтей (справочно-методическое пособие). Л.: Недра, 1984. 430 с.

32. Загоруйко А.Н. Основы математического моделирования каталитических реакторов. учебно-методическое пособие. Новосибирск. Редакционно-издательский центр НГУ, 2015. 64 с.
33. 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.
34. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Козлов И.А., Андреев А.Б., Платонов В.В., Францина Е.В., Глик П.А. Сбережение ресурса работы катализатора на установке получения олефинов при работе на пониженном мольном соотношении водород/сырьё с использованием метода математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2015. – №5. – С. 11-16.
35. 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.
36. СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений».
37. СНиП 23-05-95. «Естественное и искусственное освещение».
38. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.
39. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки: санитарные нормы СН 2.2.4/2.1.8.562-96 утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России 31 октября 1996 г. № 36. Москва.

40. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий: санитарные нормы СН 2.2.4/2.1.8.566-96: утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России от 31 октября 1996 г. № 40. Москва.
41. ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
42. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (принят ГД ФС РФ 21.12.2001) (ред. от 30.12.2008) // СПС Консультант.
43. ГОСТ 12.4.041-2001 ССБТ. Средства индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующие. Общие технические требования.
44. ГОСТ 12.4.016-83. Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная защитная. Номенклатура показателей качества.
45. Технологический регламент "Пункт подготовки и сбора нефти (УПН "Пионерный")"
46. Приказ МЧС РФ от 18 июня 2003г. N313 «Об утверждении Правил пожарной безопасности в Российской Федерации (ППБ 01-03)».
47. Федеральный закон от 23 февраля 2013 г. N 15-ФЗ «Об охране здоровья граждан от воздействия окружающего табачного дыма и последствий потребления табака».