

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

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

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование эффективности катализаторов на основе титана в процессе синтеза полиэтилентерефталата

УДК 66.097.3:546.82:771.523.4

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ71	Логунова Анастасия Николаевна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ	Бондалетова Л.И.	К.х.н, доцент		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ст. преподаватель ОХИ	Троян А.А.	К.х.н		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Креницына З.В.	К.т.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ООД	Немцова О.А.	-		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Казьмина О.В.	Д.т.н., профессор		

Томск – 2019 г.

Планируемые результаты обучения по ООП

Код результата	Результат обучения
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Применять <i>глубокие</i> естественно-научные, математические и инженерные знания для создания <i>новых</i> материалов
P2	Применять <i>глубокие</i> знания в области современных технологий химического производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач
P3	Ставить и решать <i>инновационные</i> задачи <i>инженерного анализа</i> , связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии
P4	Разрабатывать химико-технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке
P5	Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> в области создания <i>новых</i> материалов, современных химических технологий, нанотехнологий
P6	Внедрять, <i>эксплуатировать</i> современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды
<i>Универсальные компетенции</i>	
P7	Использовать <i>глубокие</i> знания по <i>проектному менеджменту</i> для ведения <i>инновационной</i> инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности
P8	<i>Активно</i> владеть <i>иностранном языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве <i>члена и руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать корпоративной культуре</i> организации
P10	Демонстрировать <i>глубокие</i> знания <i>социальных, этических и культурных аспектов</i> инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах <i>устойчивого развития</i>
P11	<i>Самостоятельно учиться</i> и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности

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

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

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП

 (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
2ДМ71	Логунова Анастасия Николаевна

Тема работы:

Утверждена приказом директора (дата, номер)	№10041 от 25.12.2017

Срок сдачи студентом выполненной работы:	25.05.2019
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</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>Объектом исследования являются катализаторы на основе титана для получения полиэтилентерефталата и их эффективность в процессе синтеза бутылочного полиэтилентерефталата.</p> <p>Исходные данные: результаты литературно-патентного анализа и прохождения практики в ООО «НИОСТ».</p>
---	--

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>В работе изучен процесс синтеза дигликолевого эфира терефталевой кислоты и аморфного полиэтилентерефталата с применением различных катализаторов на основе сурьмы и титана. Был проведен аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки в получении и использовании новых высокоэффективных катализаторов. Разработаны разделы: обзор литературы, объект и методы исследования, результаты и их обсуждение, финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и Заключение по работе.</p>
--	--

<p>Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>1) Презентация</p>
--	-----------------------

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы
(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	к.т.н., доцент ОСГН, Креницына З.В.
Социальная ответственность	ассистент ООД, Немцова О.А.
Эксперт проекта	ст. научный сотрудник ЛСПП ООО «НИОСТ», Фитерер Е.П.

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

<p>На русском: Исследование эффективности катализаторов на основе титана в процессе синтеза полиэтилентерефталата</p>
<p>На английском: Research of titanium-based catalysts for the synthesis of polyethylene terephthalate</p>

<p>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</p>	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ст.преподаватель	Троян А.А.	к.х.н		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ71	Логунова Анастасия Николаевна		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 93 с., 18 рис., 37 табл., 65 источников, 4 прил.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, катализаторы на основе титана, этерификация, поликонденсация, эффективность.

Объектом исследования являются катализатора на основе титана для получения полиэтилентерефталата.

Целью работы: исследование эффективности титановых катализаторов на основе титана в процессе синтеза полиэтилентерефталата и установление их влияния на свойства полимера.

В процессе исследования проводились: ряд синтезов дигликолевого эфира терефталевой кислоты и аморфного полиэтилентерефталата с применением различных катализаторов на основе сурьмы и титана, исследование полученных продуктов.

В результате исследования была доказана высокая эффективность титановых катализаторов и их преимущество перед катализаторами на основе сурьмы.

Степень внедрения: планируется

Область применения: производство полиэтилентерефталата для бутылочной упаковки.

Экономическая эффективность/значимость работы: внедрение высокоэффективных титановых катализаторов в производственный процесс получения полиэтилентерефталата позволит снизить загрузочные нормы катализатора и сократить технологический цикл синтеза ПЭТФ тем самым, увеличить производительность установок.

Нормативные ссылки

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

1. ГОСТ 19710-83. Этиленгликоль. Технические условия.
2. ГОСТ 10136-77. Диэтиленгликоль. Технические условия.
3. ТУ 2477-012-00209421-2003 с изм. № 1-4. Терефталевая кислота. Технические условия.
4. ТУ 2226-008-39989731-2009 Полиэтилентерефталат высоковязкий (гранулят).
5. ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
6. ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия
7. ГОСТ 10028-81 Вискозиметры капиллярные стеклянные. Технические условия
8. ГОСТ 18249-72 Пластмассы. Метод определения вязкости разбавленных растворов полимеров
9. ЦЗЛ-МВИ-02 – Определение содержания карбоксильных групп (кислотного числа) в продуктах этерификации.
10. ГОСТ 21553-76 Пластмассы. Метод определения температуры плавления
11. ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
12. СТО ТПУ 1.5.01-2014 Система менеджмента качества ТПУ. Отчет о научно - исследовательской работе. Структура и правила оформления.

Список сокращений

АА – ацетальдегид

ГХ – газовая хроматография

ДГЭТ – дигилколевый эфир терефталевой кислоты/ дигидроксиэтеленфталаат

ДМТ – диметилтерефталаат

ДЭГ-диэтиленгликоль

ИФК - изофталеваая кислота

КЧ – кислотное число

ММ – молекулярная масса

ПЭТФ– полиэтилентерефталаат

ПЭТ-бутылка/ПЭТ-тара – контейнер для содержания, защиты и транспортировки жидкостей, изготовленный из ПЭТФ

ТИПТ– тетраизопропил титанат

ТФК – терефталеваая кислота

ЧО –число омыления

ЭГ – этиленгликоль

Ti(X1) – катализатор типа – гидрокислотный комплекс на основе титана, марки X1

Ti(X2) – катализатор типа – гидрокислотный комплекс на основе титана, марки X2

Ti(X3) – катализатор типа – оксид титана, нанесенный на нанокристаллические поверхности оксида кремния ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) марки X3

Ti(X4) – катализатор типа – оксид титана, нанесенный на нанокристаллические поверхности оксида кремния ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) марки X4

Оглавление

1.	Литературный обзор	12
1.1	Направления и тенденции потребления ПЭТФ	12
1.2	Получение ПЭТФ	16
1.2.1	Реакция этерификации	16
1.2.2	Реакция поликонденсации	19
1.2.3	Реакция твердофазной поликонденсации	21
1.3	Катализаторы процесса	23
2.	Объект и методы исследования	28
2.1	Исходное и вспомогательное сырьё	28
2.2	Посуда и оборудование	32
2.2.1	Посуда лабораторная стеклянная	32
2.2.2	Установка Part 4560	32
2.2.3	Прибор определения точки плавления М-560	33
2.2.4	Газовый хроматограф Agilent 7890А	33
2.2.5	Спектрометр Bruker AVANCE III 400 МГц	34
2.3	Методы синтеза и исследования структуры	36
2.3.1	Синтез продуктов	36
2.3.1.1	Этерификация	36
2.3.1.2	Жидкофазная поликонденсация	37
2.3.2	Определение состава продуктов методом ГХ	38
2.3.3	Определение кислотного числа	38
2.3.4	Пересаживание дигликолевого эфира терефталевой кислоты	40
2.3.5	Определение температуры плавления	41
2.3.6	Определение числа омыления	41
2.3.7	Метод ЯМР ¹ H спектроскопии	42
3.	Обсуждение результатов	43
3.1	Процесс этерификации	43
3.2	Процесс поликонденсации	51
4.	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	55
4.1	Предпроектный анализ	56
4.1.1	Потенциальные потребители результатов исследования	56
4.1.2	Диаграмма Исикавы	57
4.1.3	Оценка готовности проекта к коммерциализации	59
4.1.4	Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования	60
4.2	Инициация проекта	61

4.2.1	Цели и результаты проекта	61
4.2.2	Организационная структура проекта	62
4.2.3	Ограничения и допущения проекта	62
4.3	Планирование управления научно-техническим проектом	63
4.3.1	Иерархическая структура работ проекта	63
4.3.2	Контрольные события проекта	63
4.3.3	План проекта	64
4.4	Бюджет научного исследования	67
4.4.1	Сырье и материалы	67
4.4.2	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	68
4.4.3	Расчет амортизационных отчислений	69
4.4.4	Основная заработная плата	69
4.4.5	Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала	72
4.4.6	Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)	72
4.4.7	Накладные расходы	73
4.5	Оценка сравнительной эффективности исследования	73
	Выводы по разделу.....	76
5.	Социальная ответственность.....	78
5.1	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	79
5.2	Производственная безопасность.....	81
5.3	Отклонение показателей микроклимата	83
5.4	Повышенный уровень шума	84
5.5	Пожаробезопасность.....	85
5.6	Вредные вещества	86
5.7	Электробезопасность	86
5.8	Экологическая безопасность.....	87
5.8.1	Воздействие на атмосферу	87
5.8.2	Воздействие на гидросферу	88
5.8.3	Воздействие на литосферу	88
5.9	Безопасность в чрезвычайных ситуациях	88
	Заключение	90
	Список литературы	92

Актуальность темы

Данная работа посвящена исследованию влияния катализаторов на основе титана в процессе получения полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

Титановые катализаторы проявляют высокую каталитическую активность во многих процессах и широко применяются в качестве катализаторов реакции поликонденсации. Многие соединения титана, такие как алколюлят титана, тетрахлорид титана, оксалат титанила, ортотитановая кислота и другие подобные соединения общеизвестны как катализаторы поликонденсации. Однако, использование таких катализаторов в многотоннажных промышленных процессах в настоящее время не получило широкого распространения на территории Российской Федерации вследствие их дороговизны.

Производство ПЭТ-бутылок – одно из самых значительных направлений использования ПЭТФ. Катализаторы могут влиять на ряд важных характеристик изделия, это: качественный выдув бутылки из преформы; стойкость к ударным нагрузкам; прозрачность; цветность; стойкость к ультрафиолету; относительно низкая стоимость.

На сегодняшний день на территории Российской Федерации основными катализаторами синтеза ПЭТФ являются катализаторы на основе сурьмы. Использование сурьмы в производстве упаковки для продуктов питания (бутылки) имеет ряд недостатков: большое количество остаточного катализатора в полимере может стать причиной разрыва бутылки при выдуве; миграция токсичной сурьмы из бутылки в продукты питания.

Научная новизна данной работы заключается в том, что исследуемый тип титановых катализаторов не имеет широкого применения в России, в связи с тем, что I и II поколение катализаторов данного типа не позволяли их эффективно применять в производстве ПЭТФ. Новое поколение предполагает решение проблем своих предшественников, что и было доказано в данной работе.

Практическая значимость работы заключается в возможности замены устаревших сурьмяных катализаторов высокоэффективными аналогами на основе титана и введение их в эксплуатацию на производстве бутылочного полиэтилентерефталата. Таким образом, можно предполагать о сокращении технологического цикла получения ПЭТФ за счет высокой активности титановых катализаторов и увеличении производительности установок.

1. Литературный обзор

1.1 Направления и тенденции потребления ПЭТФ

Мировое производство пластмасс возрастает на 5 – 6 % ежегодно, причем, наиболее быстро развивающимся сегодня является рынок полиэтилентерефталата. Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) становится одним из самых многотоннажных по производству полимеров. Темпы роста производства, так же как и темпы его переработки ежегодно увеличиваются на 5-10 %.

Сегодня ПЭТФ используется для производства разнообразнейшей упаковки для продуктов и напитков, косметики и фармацевтических средств, ПЭТ материалы незаменимы при изготовлении аудио, видео и рентгеновских пленок, бутылок для напитков, пленок с высокими барьерными свойствами, волокон для тканей. Широкий ряд применений возможен благодаря исключительному балансу возможностей ПЭТФ и тому, что в готовом изделии степень кристалличности и уровень ориентации можно контролировать.

Физические свойства ПЭТФ делают его идеальным материалом для использования в следующих основных областях:

- изготовление упаковки
- пленки
- волокна/нити
- конструкционные элементы для строительства, композиционных материалов для машиностроительной промышленности и др.

Конечные сферы применения определяют марки ПЭТФ гранулята. Их три – бутылочный ПЭТФ (пищевой), волоконный ПЭТФ (технический, текстильный) и пленочный ПЭТФ. Для производства ПЭТ пленок, предназначенных для изготовления жесткой упаковки, может применяться и пищевой ПЭТФ.

Следует отметить, что структура потребления ПЭТФ в России коренным образом отличается от структуры потребления в остальном мире, где наибольшая доля производимого ПЭТФ (65%) перерабатывается в волокна и нити. Формирование российского рынка ПЭТФ находится в основном под влиянием развития упаковочной отрасли, и крупнейшим сектором потребления ПЭТФ (92%) является производство преформ для последующего выдува бутылок и других емкостей (рис.1). Производство волокон и пленок из ПЭТФ в России остается крайне неразвитым (8%).

Суммарный объем производства ПЭТФ в мире достигает 70 млн. т/год, из них годовое производство ПЭТФ в России составляет более 600 тыс. т/год. Основные производители в России СИБУР, Сенеж и Алконафта.

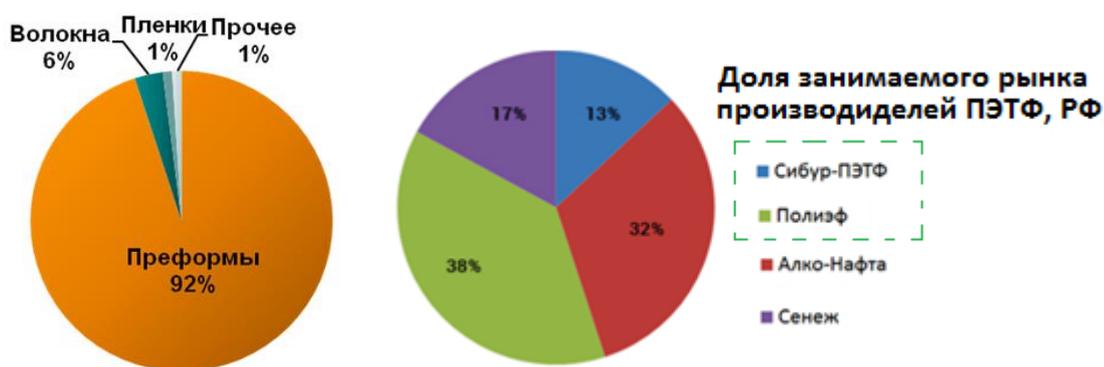


Рисунок 1 - Структура потребления и лидеры производители ПЭТФ в России.

Производство ПЭТ-бутылок – одно из самых значительных направлений использования полиэтилентерефталата. Развитие технологии выдува из преформ, стойкость к ударным нагрузкам, свобода в выборе дизайна и относительно низкая стоимость сделали ПЭТ упаковку самой популярной на рынке газированных напитков и минеральных вод, растительных масел. Кроме того, ПЭТ-тара получила широкое распространение в упаковке питьевых напитков, майонеза, косметики, бытовой химии, технических жидкостей и др. пищевых и непищевых продуктов.

ПЭТ-преформы – исходный материал для ПЭТ-бутылок. Из преформ после предварительного разогрева растягиваются и выдуваются бутылки.

Преформы производятся методом литья под давлением на специальных машинах.

С появлением пластиковых бутылок из полиэтилентерефталата, впервые представленных компанией DuPont около 30 лет назад, коренным образом изменилась ситуация на мировом рынке упаковки для напитков. Новая технология позволила товаропроизводителю совместить изготовление тары с процедурой розлива продукта и ощутимо снизить расходы на транспортировку (на завод поставляются небольшие по размеру ПЭТ-преформы, из которых потом выдуваются готовые бутылки).

Ввиду высоких потребительских свойств тары, изготовленной из ПЭТФ, использование этого материала в производстве упаковки для напитков и пищевых продуктов, неуклонно растет. ПЭТ-тара в настоящее время активно вытесняет такие традиционные виды сырья для упаковки, как стекло и картон.

По данным за 2017-2018 г. российский рынок упаковки составляет порядка 124 млрд единиц (рис.2) [2]. Большую долю занимают мягкая и жесткая пластиковые упаковки (бутылки, пленки). Спрос на нее, по прогнозу экспертов, будет расти. Наибольший прирост упакованной продукции ожидается в сегменте продуктов питания и безалкогольных напитков.

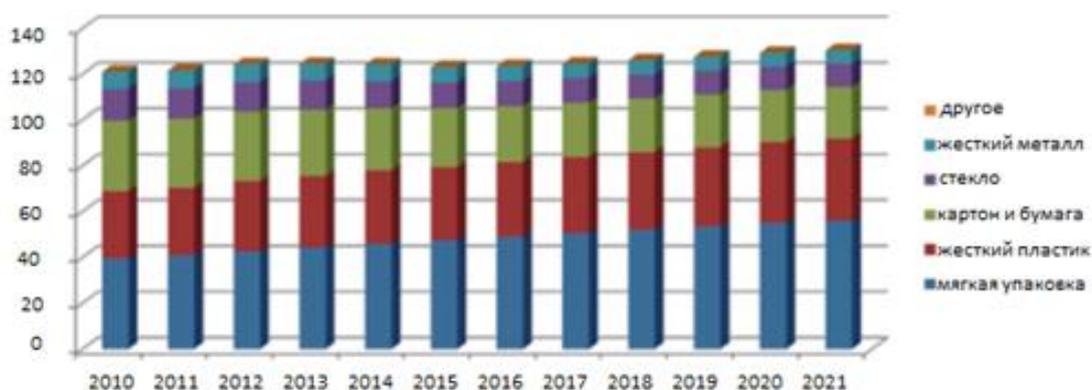


Рисунок 2 – Динамика рынка упаковки в России, млрд/ед.

На рисунке 3 представлена динамика потребления различных полимеров в упаковочной индустрии. Лидируют традиционные пакеты из

ПНД и ПВД и порядка 25 % приходится на упаковку из ПЭТФ, это в основном производство бутылки.



Рисунок 3 – Потребление пластиковой упаковки по виду полимеров в России.

На ближайшие пять лет эксперты прогнозируют умеренный рост ПЭТ-рынка, который мог бы быть выше без принятия закона об ограничении, касающегося использования ПЭТ-тары для алкоголя. При этом структура рынка ПЭТФ в России явно меняется: сокращается значимость пивного сектора на рынке ПЭТ упаковки, в то время как потребление данного вида тары активно растет в молочном и масляном товарном сегменте.

1.2 Получение ПЭТФ

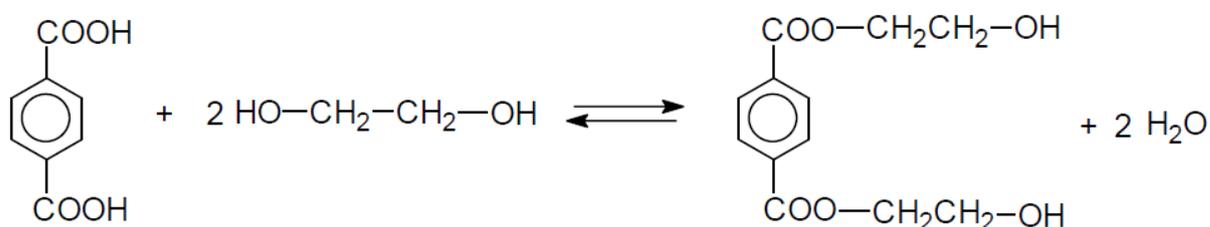
Полиэтилентерефталат получают из терефталевой кислоты (ТФК) или ее эфира - диметилтерефталата и этиленгликоля (ЭГ).

Синтез ПЭТФ проходит в две стадии. Первой из них является этерификация терефталевой кислоты с этиленгликолем, образуя продукт - эфиризат, который содержит мономер дигидроксиэтилентерефталат (ДГЭТ) и короткоцепочечные олигомеры. Побочными продуктами реакции этерификации являются ацетальдегид, гликоли, вода. Второй стадией является поликонденсация, которая может осуществляться в расплаве ДГЭТ или растворным способом.

1.2.1 Реакция этерификации

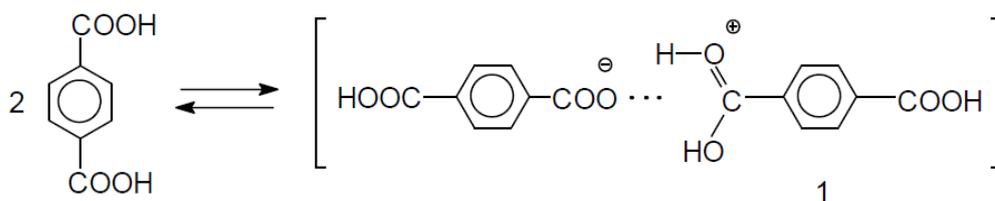
Реакция проводится в реакторах – этерификаторах. Конструкция и порядок загрузки, а также режим работы реактора индивидуальны для каждого предприятия.

Химизм реакции выглядит следующим образом:



Так же идёт реакция этерификации изофталевой кислоты. Механизм реакции хорошо согласуется с классическими представлениями о процессе этерификации карбоновых кислот спиртами.

Протонирование атома кислорода карбонильных групп ТФК происходит за счёт автопротолиза, который можно выразить уравнением [3]:



Далее, в реакцию вступает протонированная молекула ТФК, несущая положительный заряд (1). Механизм реакции представлен на рисунках 4 и 5.

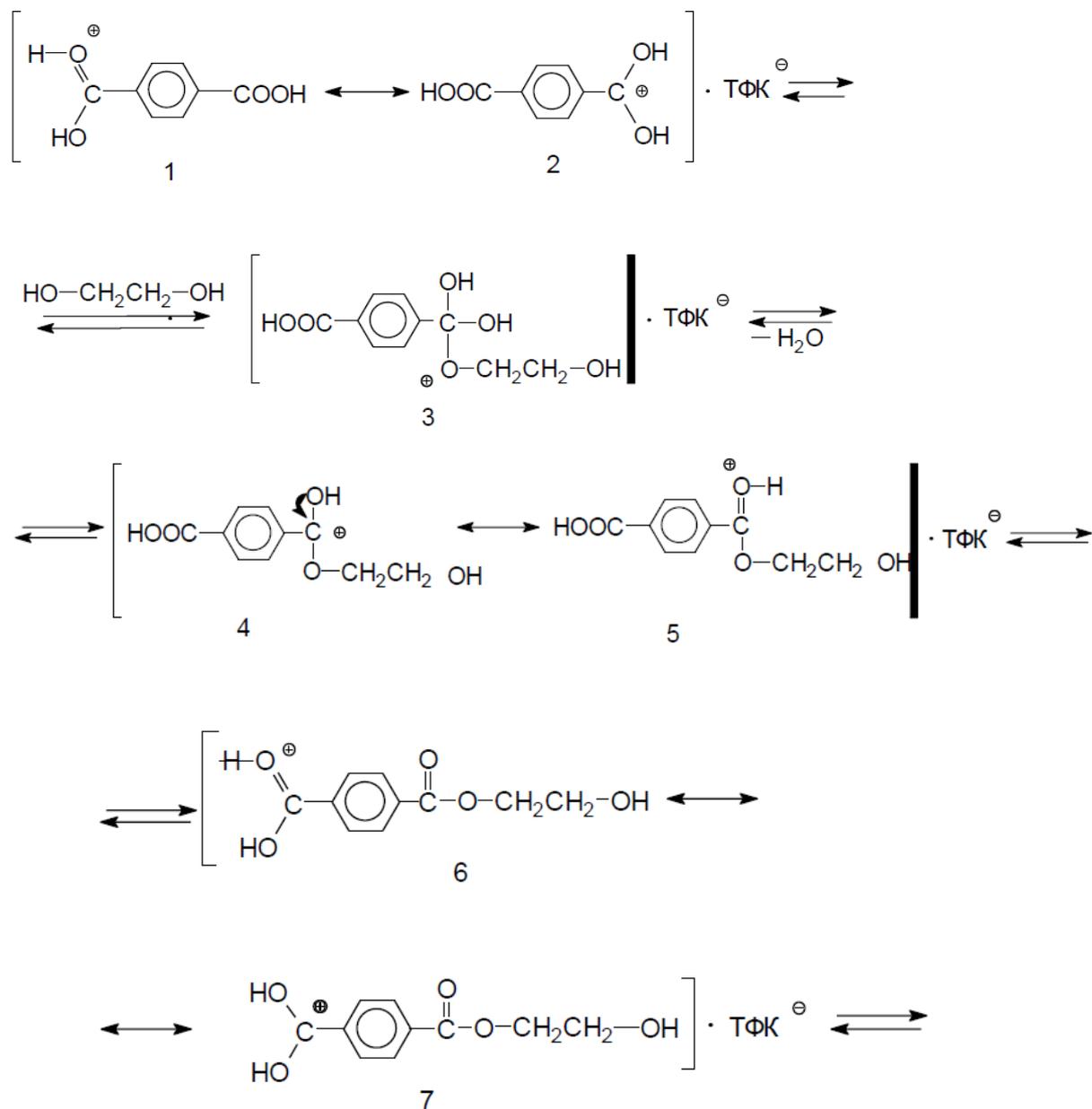


Рисунок 4 – Схема механизма реакции этерификации.

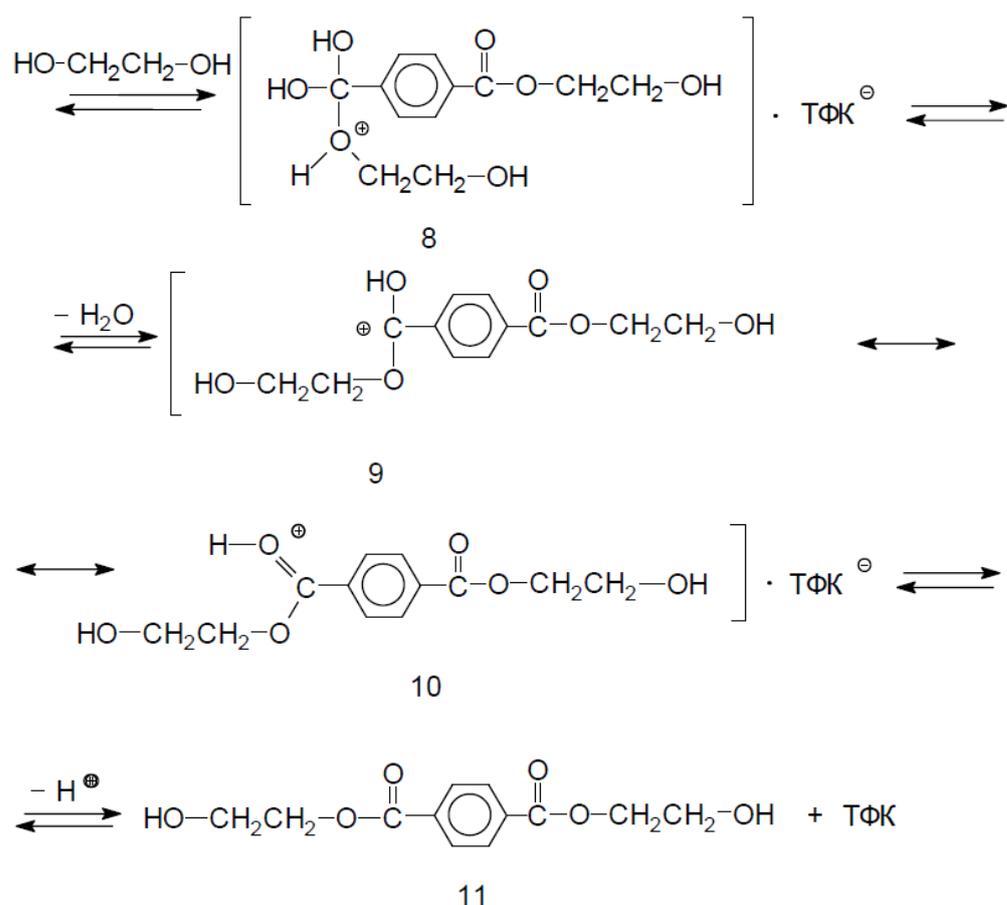


Рисунок 5 – Продолжение схемы механизма реакции этерификации.

Структуры, соединённые между собой обоюдоострой стрелкой (1, 2, 4, 5 и 6, 7, 9, 10), являются предельными. Скорость их взаимного перехода настолько велика, что они спектроскопически определяются как одновременно существующие. Тем не менее, атаке нуклеофильным компонентом (этиленгликолем) подвергаются только карбоний-ионы (электрофилы) (2) и (7) [3].

Образующаяся структура (5) внутримолекулярно переадресовывает протон, а вместе с ним положительный заряд, на атом кислорода карбонила свободной карбоксильной группы. Возникает протонированная по второй карбонильной группе молекула моногликолевого эфира ТФК (6). Процесс этерификации продолжается до образования дигликолевого эфира ТФК (11).

В результате реакции этерификации образуется вода в количестве двух молей на один моль прореагировавшей ТФК, которую отгоняют вместе с избытком ЭГ, образовавшимся в результате параллельно протекающей

реакции олигомеризации. В конечном счете, в составе образующегося полиэфира на n молей ТФК приходится $(n+1)$ молей ЭГ или мольное соотношение ТФК:ЭГ равно 1:1. Этиленгликоль возвращается в процесс, а вода выводится в качестве побочного продукта реакции [4].

Реакция этерификации обратима. Направление протекания процесса зависит от ряда факторов, которые влияют как на ход реакции, так и на свойства получаемого ПЭТФ.

Тепловой эффект реакции незначительный $-4,18$ кДж/моль, поэтому требуется постоянный нагрев для поддержания оптимальной температуры процесса [3]. Высокая температура процесса приводит к быстрому приходу образующейся воды в парообразное состояние и выносу ее из зоны реакции, что способствует сдвигу равновесной системы в сторону образования ДГЭТ.

Присутствие воды в зоне реакции приводит к интенсификации реакции гидролиза, обратной реакции этерификации. Чем выше концентрация воды, тем больше в реакционной массе остается непрореагировавших ТФК и ЭГ. Качество образующийся эфиров и олигомеров будет пониженным.

Продукты этерификации представляют собой смесь эфиров ТФК, димера, тримера и олигомеров с числом повторяющихся звеньев до 30, т.к. одновременно с основным процессом частично идет реакция поликонденсации ДГЭТ и процесс можно выразить схемой представленной на рисунке 6.

1.2.2 Реакция поликонденсации

На следующей стадии идет реакция поликонденсации. Реакционная масса со стадии этерификации, представляющая собой раствор эфиров ТФК и олигомеры, подается в реактор предварительной поликонденсации. По мере перемещения в поток реакционной массы вводится катализатор и специальные добавки: тонер – раствор красителей в ЭГ, стабилизатор – раствор ортофосфорной кислоты в ЭГ и ДЭГ для придания конечному продукту специфических свойств. В предполиконденсаторе реакционная

масса подвергается воздействию высокой температуры и более низкому, чем в этерификаторе абсолютному давлению.

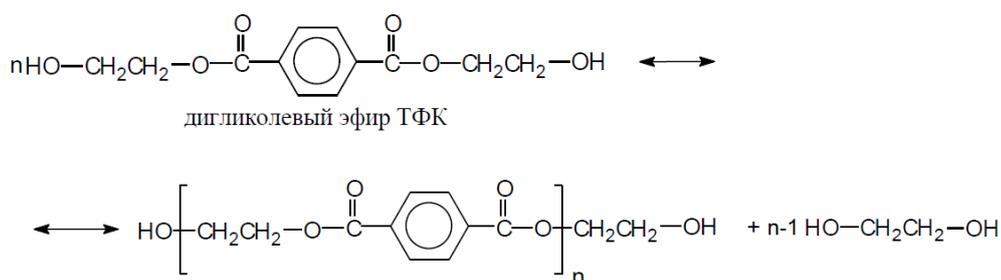
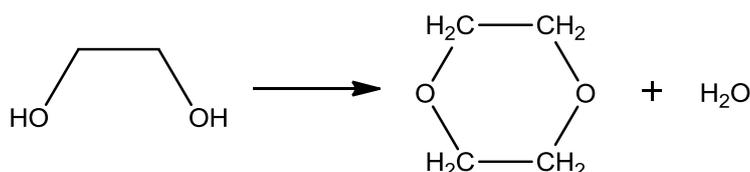


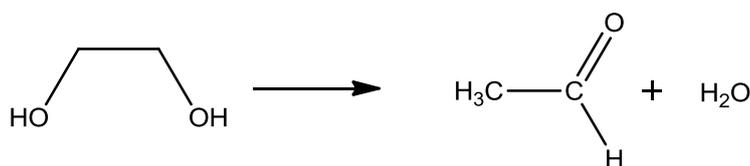
Рисунок 6 – Схема процесса реакции поликонденсации.

Реакция поликонденсации ДГЭТ и олигомеров описывается классическим механизмом реакции переэтерификации сложных эфиров карбоновых кислот. Образующиеся в процессе этерификации эфиры ТФК и олигомеры – короткоцепные продукты поликонденсации, сохраняющие свойства исходного эфира, в результате превращаются в длинноцепные полиэфиры с образованием МЭГ [6].

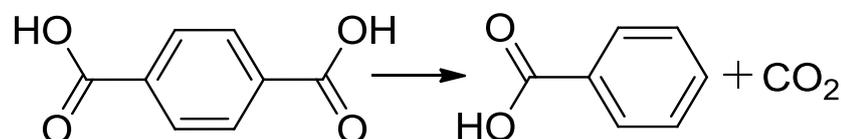
При поликонденсации возможны побочные реакции, они обусловлены высокими температурами и протекают как с исходными мономерами, так и с образующимися полимерами. Таким образом, этиленгликоль, кроме основной реакции поликонденсации, участвует также в побочных реакциях дегидратации с образованием диоксана:



и ацетальдегида:

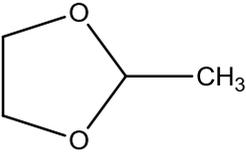
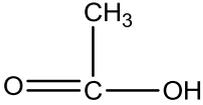
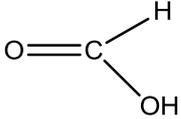
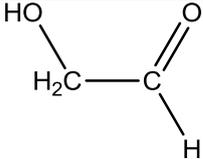


Терефталевая кислота может подвергаться декарбосилированию:



Структуры других низкомолекулярных побочных продуктов процесса поликонденсации представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Структуры побочных продуктов реакции поликонденсации.

Структура	Название
	Метилдиоксолан
	Уксусная кислота
	Муравьиная кислота
	Гликольальдегид

1.2.3 Реакция твердофазной поликонденсации

В процессе твердофазной поликонденсации продолжают идти основные и побочные реакции с увеличением молекулярного веса ПЭТФ и образованием ЭГ, ацетальдегида (АА) и воды. На рисунке 7 представлен химизм процесса твердофазной поликонденсации.

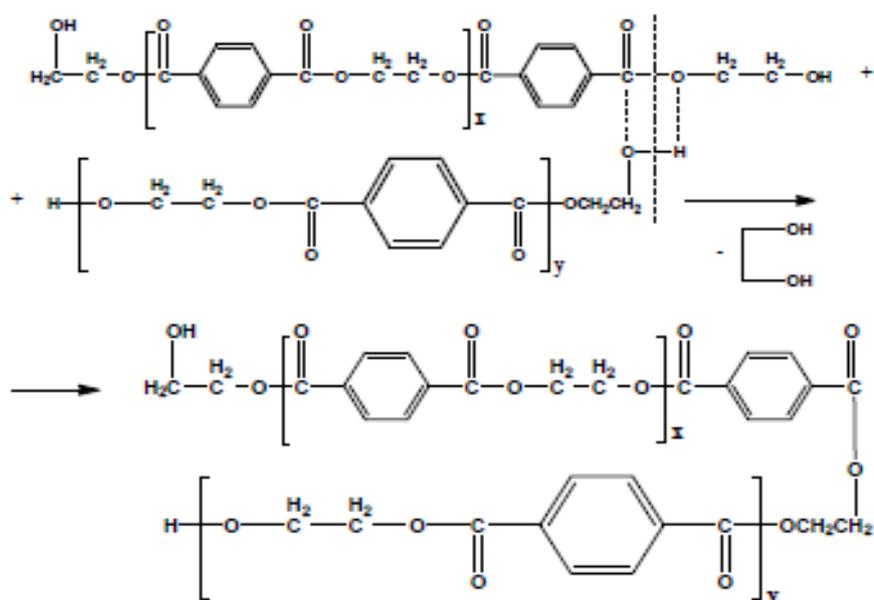


Рисунок 7 – Схема процесса реакции твердофазной поликонденсации.

Главным отличительным фактором этой стадии от поликонденсации в жидкой фазе является отсутствие свободного перемещение макромолекул полиэфира в массе полимера. Поликонденсации в твердой фазе предшествует процесс кристаллизации ПЭТФ при температуре 190-200 °С. Полиэфир из аморфного состояния, при котором макромолекулы в массе находятся в беспорядочном состоянии образует упорядоченные образования и переходит в кристаллическое состояние.

1.3 Катализаторы процесса

Процесс получения полиэтилентерефталата ведется в присутствии катализатора, при повышенной температуре.

В качестве специфических катализаторов поликонденсации предлагается значительно меньше веществ чем для переэтерификации. Это отчасти может быть объяснено тем, что многие катализаторы этерификации весьма активны и как катализаторы поликонденсации. Примером этому служит окись свинца и ацетаты двухвалентных металлов. Из специфических катализаторов наиболее часто применяют оксид сурьмы (Sb_2O_3).

Оксид сурьмы или триацетат сурьмы ($Sb(CH_2COO)_3$) уже давно используется как катализатор для синтеза ПЭТФ, поскольку он демонстрирует хороший баланс каталитической активности в присутствии стабилизаторов на основе фосфора [7].

Для смеси некоторых катализаторов отмечен эффект синергизма, то есть усиления активности при их совместном действии. Так, в работе [8] отмечен синергический эффект при использовании смеси трехоксида сурьмы или двуоксида германия с тетраацетатом олова или с диацетатом свинца. Однако, высокая стоимость германия исключает его использование при промышленном производстве ПЭТФ.

Катализатор поликонденсации обычно добавляют в реакционную смесь в виде раствора в этиленгликоле из расчета 0,005-0,050 % от массы мономера.

Содержание катализатора поликонденсации не должно быть слишком велико не только из-за одновременного ускорения им побочных процессов, но и вследствие того, что катализатор может претерпевать изменения, ухудшающие цвет полимера. Известно, что при применении оксида сурьмы, ее ацетата или гликолята часть трехвалентной сурьмы восстанавливается до металлической по схеме $Sb^{+3} \rightarrow Sb^0$. Полимер приобретают характерный серый цвет. Причиной этого может являться восстановление сурьмы ацетальдегидом – продуктом деструкции полимера.

При выборе катализатора следует учитывать не только способность катализировать основную реакцию, но и минимальной степени катализировать побочные процессы. Для того, чтобы не был нарушен процесс катализатор должен растворяться в полиэтилентерефталате. В полимере растворяются большинство ацетатов двухвалентных металлов, окись свинца, двуокись германия, оксид сурьмы. Многие из этих веществ растворяются в этиленгликоле или имеют температуру плавления более низкую чем температура поликонденсации, и при плавлении гомогенизируются в расплаве. Большое значение имеет растворимость катализатора при производстве полиэфиров для изготовления ПЭТ преформ, т.к. большое количество остаточного катализатора может препятствовать выдувке бутылки.

Катализатор влияет и на фотохимическую деструкцию полимера. Для изделий, эксплуатируемых на свету, рекомендуется применять марганцевый катализатор, в минимальной степени снижающий светостойкость волокна; совершенно непригодны железосодержащие соединения, катализирующие процесс окисления под действием света.

Сурьма в качестве катализатора в процессе производства ПЭТФ имеет свои существенные недостатки. Помимо того, что на поверхности готового продукта можно обнаружить небольшое количество сурьмы, которое, в свою очередь, можно удалить промывкой, вещество также остается в самом ПЭТФ и может мигрировать в пищу и напитки. При воздействии высоких температур, ультрафиолетового или микроволнового излучения на продукцию из полиэтилентерефталата количество сурьмы, проникающей в пищу/напитки, может существенно возрасти. Сурьма – токсичное вещество, относится ко 2 классу опасности, имеет ПДК 0,005 мг/л [10].

Также, обработка опасных отходов, образовавшихся в результате синтеза ПЭТ, которые содержат сурьму, увеличивает стоимость ПЭТФ, что также является значительным недостатком.

Из-за миграции токсичной сурьмы из бутылок [12,13,14] и дорогостоящую обработку опасных отходов, содержащих токсичное вещество, производители ПЭТФ начали поиски катализаторов без сурьмы. Наиболее перспективным кандидатом для замены сурьмы является титан [11,13-15]. Титановые катализаторы чаще всего используются для получения полибутилентерефталата, политриметилена терефталата и других сополимеров.

Оттон и коллеги [16, 17] исследовали кинетику и механизм образования ПЭТФ, катализируемого соединениями титана с использованием монофосфорных реагентов в качестве модельных молекул. Было обнаружено, что каталитическая активность катализаторов поликонденсации на основе титана выше, чем у катализаторов на основе сурьмы.

Силинг и Ларичева [18] заявили, что на активность титана может влиять реакционная среда, поскольку производные титана могут подвергаться обмену лигандом со сложными эфирами и спиртами.

Однако, несмотря на то, что катализаторы на основе титана более активны в сравнении с сурьмой, первое поколение катализаторов на основе титана, которые были либо алкоксидами (алкоголятами), либо простыми хелатами были склонны к гидролизу. Гидролиз приводит к снижению активности и появлению мутности и желтизны в полимере. Если алкоксиды титана непосредственно используют в качестве катализаторов поликонденсации для ПЭТФ, из-за его плохой селективности не только полимеризация, но и некоторые побочные реакции значительно ускоряются, образуя более высокое содержание концевой карбоновой группы, поэтому полученный ПЭТФ может быть обесцвеченными и иметь плохие механические, термические и гидролитические свойства [12,19].

Был опубликован ряд статей и патентов о преодолении дефектов титановых катализаторов [20, 21]. Существуют два основных подхода, которые были разработаны: во-первых, использование другого вида металла или комбинации кремния с титаном; во-вторых, использование

сокатализатора, обычно содержащего фосфор, в дополнение к эффективному титановому компоненту. Эти каталитические комплексы сохраняют высокую активность традиционных катализаторов на основе титана, кроме того, ПЭТФ, получаемый с помощью этих катализаторов, обладает лучшими свойствами.

Например, в ряде работ [22-24] исследователи разработали новый вид катализатора для полибутилентерефталата с использованием систем Ti / La и Ti / Hf с фосфатом в качестве сокатализатора. Активность каталитических систем и свойства продуктов были лучше, чем в тех случаях, когда в качестве катализаторов использовались только соединения титана. Однако во всех этих новых ПЭТФ-катализаторах содержание титана довольно высокое, а содержание этиленгликоля и концевой карбоксильной группы в продуктах ПЭТФ не удовлетворяет требованиям к ПЭТФ продукции, в результате этих дефектов появляется желтизна в полимере. Поэтому для стабилизации продуктов ПЭТФ необходимо использовать какой-то стабилизатор вместе с катализаторами.

В настоящее время несколько компаний разрабатывают катализаторы на основе титана и имеют патенты в этой области (Hoechst) [25]. Эти новейшие катализаторы разработаны, чтобы быть стабильными и были сформулированы так, чтобы обеспечить баланс хорошей активности и хорошего цвета.

Одним из объектов исследования в работе [21] был каталитический комплекс титан-альдит (алифатический многоатомный спирт). Авторы выяснили, что необходимым условием для разработки нового не содержащего сурьмы катализатора является наличие полидентатных лигандов для термической устойчивости.

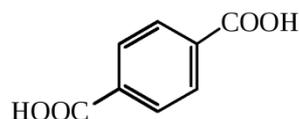
Многоатомные спирты известны своей способностью образовывать стабильные водорастворимые комплексы с катионами переходных металлов. Поскольку их способность к образованию комплексов увеличивается с увеличением количества гидроксильных групп в лиганде, маннит, который

имеет 6 гидроксильных групп, способен образовывать стабильный комплекс с титаном (IV). Следовательно, многоатомные спирты, такие как сорбит или маннит, удовлетворяет условию для разработки не содержащего сурьмы катализатора. Кроме того, эти соединения не имеют никаких побочных влияний на окружающую среду и не токсичны, поскольку они широко используются в качестве пищевых добавок или лекарств.

2. Объект и методы исследования

2.1 Исходное и вспомогательное сырьё

Терефталевая кислота

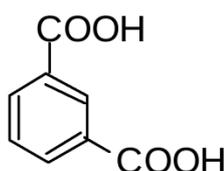


Двухосновная дикарбоновая ароматическая кислота с парарасположением карбоксильных групп, является изомером фталевой и изофталевой кислот, по внешнему виду – твердые бесцветные кристаллы. Частично растворим в диметилсилоксане. Основные свойства ТФК представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические свойства терефталевой кислоты.

Свойство	Значение
Молекулярная масса, г/моль.	166,14
Плотность при 20 °С, г/см ³ .	1,510
Температура возгонки, °С.	300
Кислотное число, мг КОН/г	674±3

Изофталевая кислота

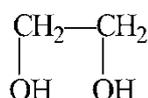


Двухосновная дикарбоновая ароматическая кислота с метарасположением карбоксильных групп, является изомером фталевой и терефталевой кислот, по внешнему виду – твердые бесцветные кристаллы. Хорошо растворяется в водных растворах щелочей, плохо – в воде, уксусной кислоте и низших спиртах. Основные свойства ИФК представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-химические свойства изофталевой кислоты.

Свойство	Значение
Молекулярная масса, г/моль.	166,14
Плотность при 20 °С, г/см ³ .	1,507
Температура возгонки, °С.	345...348
Кислотное число, мг КОН/г	674±3

Этиленгликоль

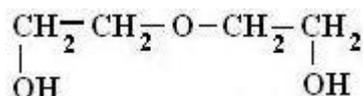


Двухатомный спирт, простейший представитель полиолов (многоатомных спиртов). Прозрачная, подвижная, бесцветная жидкость маслянистой консистенции. МЭГ хорошо растворяется в воде (гигроскопичен), спиртах, кетонах, умеренно – в бензоле, толуоле, диэтиловом эфире, четыреххлористом углероде. Основные свойства МЭГ представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико-химические свойства этиленгликоля.

Свойство	Значение
Молекулярная масса, г/моль.	62,07
Плотность при 20 °С, г/см ³ .	1,113
Температура кипения, °С.	197

Диэтиленгликоль



Двухэтиленовый спирт, представитель двухатомных спиртов, прозрачная бесцветная вязкая жидкость. Растворим в воде, низших спиртах, гликолях, ацетоне, карбитоле, анилине, феноле, хлороформе. Ограниченно совместим с бензолом, дибутилфталатом, стиролом толуоле, диэтиловым

эфиром, четыреххлористым углеродом. Основные свойства ДЭГ представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Физико-химические свойства диэтиленгликоля.

Свойство	Значение
Молекулярная масса, г/моль.	106,12
Плотность при 20 °С, г/см ³ .	1,118
Температура кипения, °С.	244...245

Ацетат сурьмы $Sb(CH_2COO)_3$

Кристаллический порошок белого цвета. Основные свойства ацетата сурьмы представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Физико-химические свойства ацетата сурьмы.

Свойство	Значение
Молекулярная масса, г/моль.	307,80
Плотность при 20 °С, г/см ³ .	5,98
Температура плавления, °С.	124
Растворимость в этиленгликоле при 25°С, %	4,8
Кислотное число, мг КОН/г	530...580

Оксид сурьмы Sb_2O_3

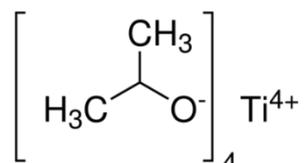
Кристаллический порошок белого цвета. Относится к 2 классу опасности. Пыль трехоксида сурьмы оказывает раздражающее действие на органы дыхания, пищеварения и кожу. Возможны аллергические заболевания кожи и нарушения обменных процессов в организме.

Основные свойства ацетата сурьмы представлены в таблице 7.

Таблица 7– Физико-химические свойства оксида сурьмы.

Свойство	Значение
Молекулярная масса, г/моль.	291,50
Плотность при 20 °С, г/см ³ .	5,19
Температура плавления, °С.	655

Тетраизопропилтитанат



Представляет собой жидкость от прозрачного до бледно-желтого цвета с запахом, похожим на изопропиловый спирт. Пары тяжелее воздуха.

Основные свойства ТИПТ представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Физико-химические свойства ацетата сурьмы.

Свойство	Значение
Молекулярная масса, г/моль.	284,22
Плотность при 20 °С, г/см ³ .	0,950
Температура плавления, °С.	232

2.2 Посуда и оборудование

2.2.1 Посуда лабораторная стеклянная

В лабораторных исследованиях применялась посуда, изготовленная в соответствии с ГОСТ 25336: стаканы, стаканчики для взвешивания, колбы, чашки, сосуды и оборудование: соединительные элементы и трубки, воронки, фильтры, насос водоструйный, насадки, холодильники.

2.2.2 Установка Parr 4560

Исследования при проведении процессов синтеза ПЭТФ проводят на лабораторной установке Parr.

Данные приборы названы «мини» реакторами и выпускаются в нескольких типоразмерах, достаточно больших, чтобы работать со значительными объёмами материала образца, и в то же время – малогабаритных, благодаря чему их легко обслуживать всем операторам. Конструктивно эти миниреакторы выполняются как с фиксируемой (т.е. с закрепляемой на кронштейне штатива) головкой, так и со снимаемой вместе с сосудом головкой.

Хотя внутреннее и внешнее пространство в этих маленьких сосудах ограничено, в конструкции предусмотрена установка газозахватывающих импеллеров (крыльчаток), корзинок для катализаторов, конденсаторов и других возможных устройств. Все реакторы данной серии можно легко преобразовать из одного размера в другой путём простой переустановки более длинного или более короткого цилиндра с надлежащими внутренними фитингами и нагревателями. Нагреватели сосудов подогнаны под размеры соответствующего цилиндра. При смене объёмов можно использовать цилиндр большего объёма в меньшем нагревателе, но не цилиндр меньшего объёма в большем крупном нагревателе. Штатив, поддерживающий эти миниреакторы, имеет специфичную конструкцию, обеспечивающую устойчивость системы при скоростях вращения мешалки 1700 об/мин.

2.2.3 Прибор определения точки плавления М-560.

Прибор для определения точки плавления М-560, представленный на рисунке 8, разработан для определения точек плавления и кипения вручную. Простота наблюдения за фазовым переходом при помощи увеличительной линзы и интуитивно понятные процедуры калибровки и проверки гарантируют высокую точность измерений. Имеет многоязычный интерфейс.



Рисунок 8 – Прибор BUCHI Melting Point М-560

Единовременно можно анализировать три разных образца. Есть возможность наблюдать за образцами на дисплее через 2,5-кратное увеличительное стекло, помогающее точному определению, распознает запуск и сбор расплава и сохраняет значения, нажав кнопку. Оптимизированная конструкция нагревательного блока ускоряет охлаждение и, как следствие, увеличивает количество измерений в час.

2.2.4 Газовый хроматограф Agilent 7890А

Новейшая система ГХ Agilent 7890А (рис.9) обеспечивает непревзойденную производительность для всех целей применения. Его преимущество заключается в использовании передовых модулей электронного пневматического управления (ЭПУ) и управления температурой высокопроизводительного термостата ГХ. Каждый модуль ЭПУ оптимизирован с учетом нужного назначения со специальными опциями впуска и детектора. Управление температурой термостата ГХ 7890А

предусматривает быстрый и точный вывод оборудования на заданный температурный режим. Общие термические характеристики гарантируют оптимальный хроматографический анализ, включая симметричность пика, повторяемость времени удержания и точность индекса удержания. Сочетание точного пневматического и температурного управления обеспечивает исключительную воспроизводимость времени удержания, которое лежит в основе всех хроматографических измерений.



Рисунок 9 – Газовый хроматограф Agilent 7890A.

В приборе Agilent 7890A предусмотрены инструменты, которые облегчают анализ сложных матриц и неизвестных веществ, а также способствуют повышению производительности и неискаженности данных при регулярном анализе посредством двухразмерного выделения веществ, соответствующих части хроматографического пика, деления потока с помощью детектора и полуобратной продувки колонны.

2.2.5 Спектрометр Bruker AVANCE III 400 МГц

ЯМР-спектрометр Bruker 400 МГц WB Avance III (рис.10) предназначен для исследования образцов в твердой фазе: кристаллов, порошков, слабоупорядоченных сред и материалов, аморфных сред, наноструктур (цеолитов, силикатов) и т.п.



Рисунок 10 – ЯМР-спектрометр Bruker Avance III HD (400 мгц).

Расширенная комплектация прибора позволяет регистрировать спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{19}F , исследовать процессы диффузии, получать микротомографические изображения объектов, в том числе живых (прибор оснащен системой жизнеобеспечения исследуемых животных с мониторингом сердцебиения и дыхания). За счет быстрого вращения образцов под «магическим углом» возможна съемка спектров высокого разрешения.

2.3 Методы синтеза и исследования структуры

2.3.1 Синтез продуктов

При проведении экспериментов по исследованию, рецептуры загрузки исходных реагентов изменяются согласно плану исследовательских работ. На каждый эксперимент оформляется задание в лабораторном журнале с указанием рецептуры загрузки исходных реагентов и порядком изменения параметров технологического процесса в ходе эксперимента.

ПЭТФ получают по следующей технологии. Это одностадийный способ включающий дозировку, смешение сырья, проведение этерификации с последующей поликонденсацией и выгрузкой полимера. Процесс проводят на лабораторной установке Parr 4560 (рис. 4).

В стакан реактора (1) загружают исходные реагенты, затем соединяют стакан с неподвижной головкой реактора (снабжённой манометром (4), линиями подачи реагентов (5,7), мембранным предохранителем (6)) и скрепляют при помощи разъёмного кольца (8). После проверки установки на герметичность подсоединяют нагреватель (2) и при помощи модульного контролёра (10) приводят в движение магнитный привод (9) мешалки (3). Необходимую скорость вращения вала мешалки и температуру реакционной среды в реакторе задают, выставляя значения на модульном контроллере.

2.3.1.1 Этерификация

Процесс этерификации вели на лабораторной установке Parr 4560, представленной на рисунке 11.

Приготовление суспензии: смешивают ИФК и ТФК с МЭГ, ДЭГ и катализатором. Далее загружают приготовленную суспензию в стакан реактора.

Перед началом проведения процесса этерификации реактор продувают азотом, затем азотную линию перекрывают, оставляя небольшое избыточное давление азот (0,2-0,3 атм) и ведут процесс, наблюдая за показаниями температуры и давления на модульном контроллере. При достижении температуры реакции 250...260 °С и увеличении давления, постепенно

открывают клапан и производят сброс давления до 3 атм. (поддерживание постоянного давления реакции), затем клапан закрывают. Таким образом, проводят отгон побочных продуктов реакции (вода+гликоли) в конденсаторе.



3. Рисунок 11 – Установка Parag 4560. 1– стакан реактора; 2– нагреватель; 3– мешалка; 4– манометр; 5– входной клапан для подачи азота; 6– мембранный предохранитель; 7– линия подачи (игольчатый кран); 8– разъёмное кольцо; 9– магнитный привод; 10– модульный контроллер; 11– штатив.

При завершении процесса этерификации, полученный расплав ДГЭТ выливают на металлическую подложку. После застывания ДГЭТ измельчают и отдают на тестирование- определение остаточных кислотных и эфирных групп (КЧ, ЧО), отгон на ГХ.

2.3.1.2 Жидкофазная поликонденсация

Первым этапом ведут процесс этерификации как указано в п.2.3.1.1 По завершении процесса, сбрасывают давление открытием клапана.

Перед началом поликонденсации в реактор загружают стабилизатор и раствор катализатора. Процесс жидкофазной поликонденсации проводят при постепенном (ступенчатом) понижении давления до 2...3 мбар, в течении 4 часов при температуре 280...295 °С.

По окончании синтеза, при помощи модульного контролёра, уменьшают скорость вращения мешалки, нагрев реакционной массы

снижают до 285 °С. Извлечение полученного полимера в виде расплава производят через нижний штуцер в дистиллированную воду. Далее полимер измельчают и отдают на тестирование.

2.3.2 Определение состава продуктов методом ГХ

Содержание воды, гликолей и ацетальдегида, в побочных продуктах процессов этерификации и поликонденсации, определяли с помощью метода газовой хроматографии (ГХ) на хроматографе Agilent 7890А (рис. 9). Хроматограф оснащен детектором по теплопроводности и полярной капиллярной колонкой DB-FFAP длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной нанесенной фазы 0,50 мкм, по методу внутренней нормализации площади пиков.

2.3.3 Определение кислотного числа

Продукт этерификации растворяют в N,N- диметилформамиде, после чего концентрацию карбоксильных групп определяют методом титрования 0,1 N раствором КОН в этаноле.

1) Приготовление 0,1-н стандартного спиртового раствора КОН.

Готовят 50%-ный раствор КОН, растворив в керамическом стакане 250 г щелочи в 250 см³ дистиллированной воды. Для приготовления рабочего раствора взвешивают в стакане на 100 см³ около 12 г прозрачного 50%-ного раствора щелочи, переносят его количественно в мерную колбу на 1 дм³ этиловым спиртом, доводят содержимое спиртом до метки и тщательно перемешать.

2) Приготовление раствора щавелевой кислоты.

Взвешивают в стаканчике с точностью до 0,1 мг около 2,5 г щавелевой кислоты (ММ=126,07 г/моль), растворяют навеску в дистиллированной воде, количественно переносят ее в мерную колбу емкостью 1 дм³, доводят до метки водой и тщательно перемешать.

3) Определение фактора 0,1-н раствора КОН по щавелевой кислоте

В стаканчик емкостью 50 см³ помещают 10 см³ раствора щавелевой кислоты (масса щавелевой кислоты в этом объеме раствора, *m*, будет равна 0,01 массы навески кислоты в 1 дм³) и 30 мл дистиллированной воды. Помещают в стаканчик с раствором магнитную палочку, устанавливают на магнитную мешалку (к стенду титрования) и титруют 0,1-н спиртовым раствором щелочи на автоматическом титраторе согласно инструкции к прибору.

Аналогичным способом оттитровывают холостую пробу – 40 мл воды.

$$F = \frac{m, \text{мг}}{(V - V_x) * N * M / 2}, \text{ где}$$

V – количество раствора щелочи, пошедшее на титрование навески щавелевой кислоты, см³

V_x – количество раствора щелочи, пошедшее на титрование холостой пробы, см³

m – масса щавелевой кислоты в 10 см³ приготовленного раствора, мг

N – нормальность щелочи, в нашем случае - 0,1

M – молекулярная масса щавелевой кислоты = 126,07 г/моль

Упрощенная формула выглядит следующим образом:

$$F = \frac{m, \text{мг}}{(V - V_x) * 6,3035}$$

4) Проведение испытания

Измельчают пробу эфиризата. В стаканчике объемом 50 см³ взвешивают с точностью до 0,1 мг измельченную пробу, прибавляют к пробе 30 см³ диметилформамида, помещают магнитную палочку и растворяют при перемешивании в бане, заполненной глицерином, при температуре около 180 °С (одновременно с пробой эфиризата ставят в баню холостую пробу-30 см³ диметилформамида).

Растворенную пробу (одновременно с холостой) охлаждают сначала на воздухе. Пробы титруют 0,1-н спиртовым раствором КОН согласно инструкции к прибору.

5) Расчеты

Кислотное число в мг КОН/г образца рассчитывают по формуле:

$$KЧ = \frac{(V - V_x) \cdot F \cdot N \cdot 56,1}{m, g}$$

V – количество раствора щелочи, пошедшее на титрование пробы, см³

V_x – количество раствора щелочи, пошедшее на титрование холостой пробы, см³

N – нормальность раствора щелочи

F – фактор раствора щелочи

m – масса образца, г

Чтобы перевести полученное значение кислотного числа в количество карбоксильных групп (COOH, ммоль/кг), его нужно умножить на величину $1000/56,1 = 17,825$.

2.3.4 Переосаждение дигликолевого эфира терефталевой кислоты

Предлагаемый способ [7] заключается в том, что дигликольтерефталат растворяют в растворителе кетонного типа, ацетоне, при температуре кипения последнего, отделяют фильтрованием нерастворимые примеси, раствор охлаждают и дигликольтерефталат осаждают путем прибавления к раствору нормального углеводорода из группы C₆ – C₁₂, например н-гексана. Наиболее целесообразно применять растворитель кетонного типа в количестве 5 - 8 ч., а нормальный углеводород в количестве 4 - 7 ч. на 1 ч. дигликолевого эфира терефталевой кислоты. Это позволяет сократить потери продукта.

Ход эксперимента

Собирают установку для очистки эфира. На круглодонную колбу, помещенную в колбонагреватель, присоединяют обратный холодильник.

Загружают 10 г эфира и 50 г ацетона в колбу. Растворяют ДГЭТ в ацетоне при кипении последнего в течении часа. Горячий раствор фильтруют на фильтре Шотта для отделения нерастворимых примесей. Фильтрат охлаждают до 0-5 °С и при этой температуре и постоянном перемешивании добавляют н-гексан. Полученный продукт фильтруют на фильтре Шотта и сушат.

2.3.5 Определение температуры плавления

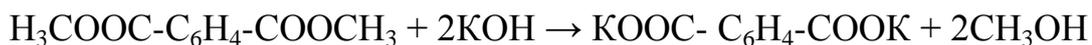
Температуру плавления определяют на приборе «Vuchi», модель «MeltingPointM-560». Для проведения анализа исследуемый образец измельчают до порошкообразного состояния, и набивают им стеклянный капилляр. Задают параметры нагрева – шаг и диапазон температур нагрева и помещают капилляры с образцами в нагревательный блок прибора. После оповестительного сигнала о нагреве прибора до заданной температуры ведут наблюдение за образцами через увеличительную линзу. При обнаружении точки плавления результат можно сохранить значение, нажав кнопку [32].

2.3.6 Определение числа омыления

Число омыление дает сумму эфирных соединений и свободных карбоксильных групп в продукте. Число эфирных групп – эфирное число – определяется вычитанием кислотного числа из числа омыления.

Эфирное число = число омыление – кислотное число

Метод основан на реакции взаимодействия эфира со спиртовым раствором щелочи с последующим титрованием непрореагировавшей щелочи раствором соляной кислоты:



В конической колбе взвешивают 0,5-1 г исследуемого образца (точность 0,0002 г). В эту колбу из бюретки прибавляют 30-50 мл 0,5 н КОН и 50-150 мл этилового спирта. Параллельно готовят "холостую" пробу с теми же количествами едкого калия и этилового спирта.

Обе пробы кипятят на водяной бане с обратным холодильником в течение 30 мин. К горячим растворам прибавляют 2-3 капли фенолфталеина и оттитровывают избыток щелочи соляной кислотой.

Число омыления характеризует чистоту товарного продукта и содержание в нем основного вещества, его вычисляют по уравнению:

$$\text{ЧО} = 28,054 * F * (V_x - V) / g, \text{ где}$$

V_x – объем 0,5 н раствора HCl, израсходованного на титрование "холостой" пробы, мл;

V – объем 0,5 н раствора HCl, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

F – поправочный коэффициент к титру 0,5 н раствора HCl;

g – навеска анализируемого продукта, г;

28,054 – количество KOH (мг), содержащегося в 1 мл 0,5 н раствора щелочи.

2.3.7 Метод ЯМР ¹H спектроскопии

Идентификацию структурных фрагментов и определение их количественного содержания в образцах ПЭТФ выполняли с помощью метода ЯМР спектроскопии на ядрах протона (¹H) на спектрометре Bruker, представленном на рисунке 10. Для проведения исследований образец массой 30 мг растворяли при комнатной температуре в смеси хлороформа-d и уксусной кислоты соотношением 8:2. Количество сканирований – 8.

4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – линейный термопластичный сложный полиэфир, который имеет широкое применение в виде синтетического волокна, пленок, тар и различных упаковок (ПЭТ-тара). ПЭТ-тара в настоящее время активно вытесняет такие традиционные виды сырья для упаковки, как стекло и картон.

Синтез ПЭТФ проходит в две стадии. Первой из них является этерификация терефталевой кислоты (ТФК) с этиленгликолем (ЭГ), образуя продукт, который содержит мономер дигидроксиэтилентерефталат (ДГЭТ) и короткоцепочечные олигомеры. Побочными продуктами реакции этерификации являются ацетальдегид, гликоли, вода. Второй стадией является поликонденсация, которая может осуществляться в расплаве ДГЭТ или растворным способом.

Для получения ПЭТФ с расширенной линейкой свойств и набором физико-химических характеристик кроме основных сырьевых материалов ТФК и ЭГ используют другие дикарбоновые кислоты и гликоли. Несмотря на то, что запатентовано множество модифицирующих добавок, в промышленности нашли применение главным образом изофталевая кислота (ИФК) и диэтиленгликоль (ДЭГ). Дополнительно в синтезе ПЭТФ применяют катализаторы, термостабилизаторы, красители, оптические отбеливатели, добавки для уменьшения трения и слипаемости.

Целью данной работы является исследование эффективности катализаторов на основе титана в процессе синтеза полиэтилентерефталата и установление их влияния на характеристики полимера.

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Реализуемый продукт – ПЭТФ широко востребован, целевым рынком для его реализации являются пластиковые упаковки и различные виды защитной одежды/покрытий. Выделяя конкретные сегменты данной отрасли, то наиболее заинтересованными в конечном продукте являются производители упакованной продукции, а именно, продуктов питания, алкогольных и безалкогольных напитков.

Покупатель		Вид упаковки		
		Бутылка	Пленка	Волокно
выпускаемая продукция	Сладкие газированные напитки			
	Бутилированная вода			
	Соки и нектары			
	Готовые быстро портящиеся блюда/напитки			
	Полуфабрикаты			
	Спортивная одежда			
	Защитные халаты			

 - переработка;

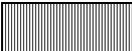
 - использование.

Рисунок 16 - Карта сегментирования рынка продукции из ПЭТФ

Как видно из рисунка 16 на рынке ПЭТФ продукции наиболее востребованным сегментом является упаковка – бутылка и пленка. Стоит отметить, что несмотря на высокую конкуренцию в этой области, наличие большого числа потенциальных потребителей ПЭТФ упаковки делает данное производство наиболее целесообразным. В качестве реализуемого конечного продукта может выступать изготовление преформ бутылок для производства сладких газированных напитков и бутилированная вода.

4.1.2 Диаграмма Исикавы

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

Для получаемого продукта характерны следующие причинно-следственные связи (рисунок 17).



Рисунок 17 – Диаграмма Исикавы

4.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На данном этапе проводим оценку степени готовности проекта к коммерциализации с помощью таблицы 16.

Таблица 16 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
Определен имеющийся научно-технический задел	5	4
Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	3
Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	5
Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	5	5
Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	3
Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	4	2
Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	3
Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	3
Определены пути продвижения научной разработки на рынок	1	2
Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	2	2
Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	2
Имеется команда для коммерциализации научной разработки	5	4
Проработан механизм реализации научного проекта	5	4
ИТОГО БАЛЛОВ	47	42

Для характеристики готовности проекта к коммерциализации рассчитывается суммарное количество баллов по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i ,$$

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

Оценка готовности научной разработки к коммерциализации показал, что перспективность данного проект выше среднего, а разработчик обладает средним уровнем знаний.

По результатам оценки можно сделать вывод, что разработка является перспективной для инвестирования в текущую разработку. Однако, необходимо разработать бизнес-план коммерциализации данной разработки и определить пути ее продвижения на рынок.

4.1.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Для данного продукта возможен такой метода коммерциализации научной разработки, как инжиниринг.

Основанием для выбора данного метода послужило то, что потенциальные заказчики могли бы получать услуги, связанные с подбором технологии по изготовлению полимера и изделий на его основе с улучшенными качествами, а также получить консультации в данной области.

4.2 Инициация проекта

4.2.1 Цели и результаты проекта

Целью проекта являлось исследование эффективности титановых катализаторов на процесс получения ПЭТФ, а также их сравнение с катализаторами на основе сурьмы.

Таблица 17 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
ООО «НИОСТ»	Получение рекомендаций по производству полимера с улучшенными свойствами; исследование новых катализаторов
НИ ТПУ	Исследования свойств полимера; исследование различных катализаторов процесса; сотрудничество с ООО «НИОСТ»

В таблице 18 представлена иерархия целей проекта и критерии достижения целей.

Таблица 18 – Цели и результат проекта

Цели проекта	Оценка эффективности титановых катализаторов в процессе получения полиэтилентерефата
Ожидаемые результаты проекта	Определение наиболее эффективного катализатора и подбор оптимальных условий синтеза
Критерии приемки результата проекта	Получение образцов ПЭТФ с высокой конверсией, определение их физико-химических свойств
Требования к результату проекта	Требование:
	Получены образцы ПЭТФ с высокой конверсией
	Минимальное время синтеза
	Минимальные загрузки катализатора
	Воспроизводимость результатов

4.2.2 Организационная структура проекта

Организационная структура проекта представлена в таблице 19, которая предоставляет информацию о научной группе проекта, роли каждого и функциях его в проекте. А также указаны трудозатраты каждого члена группы в проекте.

Таблица 19 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, часов
1	Троян А.А., ТПУ, ОХИ, к.х.н., ст. преподаватель ОХИ ИШПР	Руководитель	Реализация проекта в пределах заданных ограничений по ресурсам, координация деятельности участников проекта.	90
2	Фитерер Е.П. ст. научный сотрудник ЛНПП ООО «НИОСТ»	Эксперт проекта	Реализация проекта в пределах заданных ограничений по ресурсам, координация деятельности участников проекта.	150
3	Логунова А.Н., ТПУ ОХИ, магистрант	Исполнитель по проекту	Выполнение основных работ, связанных с проектом, обработка экспериментальных результатов	900
ИТОГО				1140

4.2.3 Ограничения и допущения проекта

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а так же «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта (таблица 20).

Таблица 20 - Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	Отсутствует
3.1.1. Источник финансирования	ООО «НИОСТ», НИ ТПУ
3.2. Сроки проекта:	
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	15.11.17
3.2.2. Дата завершения проекта	01.06.19

4.3 Планирование управления научно-техническим проектом

4.3.1 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ, представлена на рисунке 18.

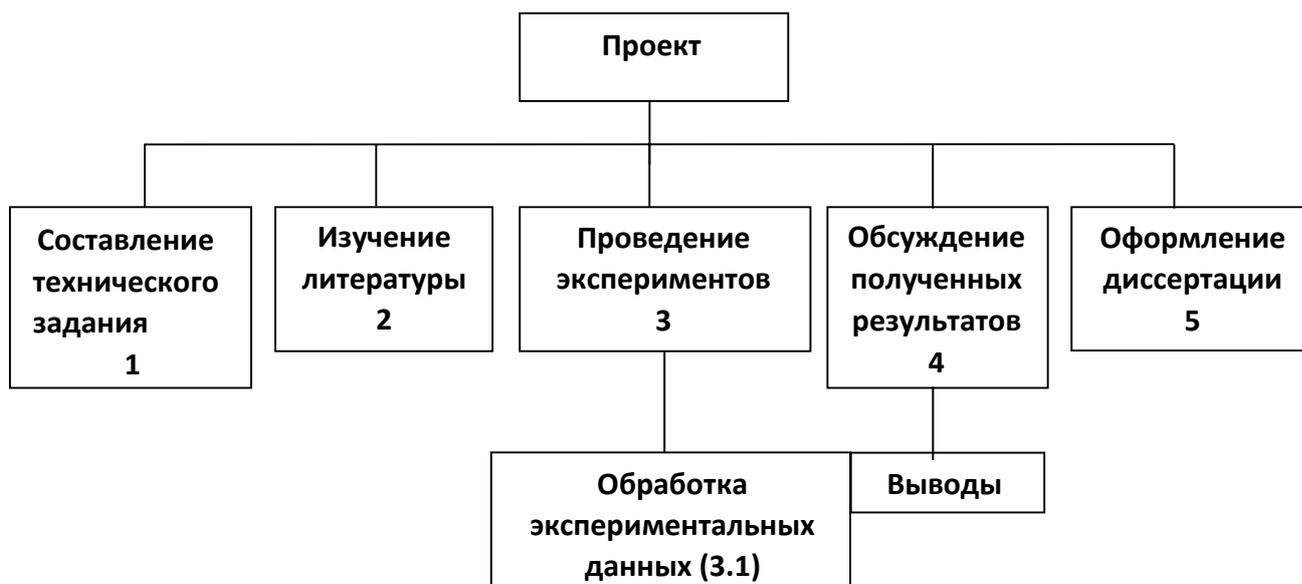


Рисунок 18 – Иерархическая структура работ по проекту

4.3.2 Контрольные события проекта

В рамках данного раздела определяют ключевые события проекта, их даты и результаты, которые должны быть получены по состоянию на эти даты. Контрольные события проекта представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Составление технического задания	15.11.17	Бланк задания
2	Изучение литературы	01.12.17	Статьи, публикации, патенты и т.д
3	Проведение эксперимента	01.06.18	Экспериментальные данные
4	Обработка экспериментальных данных	10.12.18	Графики, таблицы
5	Обсуждение полученных результатов	10.04.19	Аннотационный отчет
6	Оформление диссертации	10.05.19	Магистерская диссертация

4.3.3 План проекта

С целью установления точного графика работ необходимо проработать календарный план проекта. Он показывает занятость каждого члена коллектива в определенный момент времени. Календарный план приведен в таблице 22.

Таблица 22 – Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1.	Составление технического задания	12	15.11.17	01.12.17	Троян А.А., Фитерер Е.П.
2.	Изучение литературы	125	01.12.17	01.06.18	Логунова А.Н.
3	Проведение экспериментов	215	01.06.18	10.04.19	Логунова А.Н.
3.1	Обработка экспериментальных данных	80	10.12.18	10.04.19	Логунова А.Н., Фитерер Е.П.
4.	Обсуждение полученных результатов	8	10.04.19	20.04.19	Логунова А.Н., Фитерер Е.П.

4.1	Выводы	4	15.04.19	20.04.19	Логунова А.Н., Троян А.А., Фитерер Е.П.
5	Оформление диссертации	15	10.05.19	01.06.19	Логунова А.Н.
И т о г о: 459					

Таким образом, календарный план проекта показывает сроки каждого этапа проекта. Для наглядного рассмотрения сроков и участия каждого члена научной группы в проекте рассмотрим календарный план-график (таблица 23).

Таблица 23 – Календарный план-график проведения НИОКР

№	Вид работы	Исполнители	Т, кал. дн.	Продолжительность выполнения работ																			
				2017г		2018г										2019г							
				нояб	дек	январ.	февр	март	апр	май	июнь	июль	авг	сент	окт	нояб	дек	январ.	февр	март	апр	май	июнь
1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель Эксперт	12	■																			
2	Изучение литературы	Исполнитель	125		■	■	■	■	■	■													
3	Проведение эксперимента	Исполнитель	215								■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■		
4	Обработка экспериментальных данных	Исполнитель Эксперт	80																	■	■	■	■
6	Обсуждение результатов	Исполнитель Эксперт	8																			■	■
7	Выводы	Исполнитель Руководитель Эксперт	4																			■	■
8	Оформление диссертации	Исполнитель	15																				■

4.4 Бюджет научного исследования

Помимо анализа рынка необходимо проводить расчет затрат на проведение исследований, так как размер затрат на исследование зачастую определяет его целесообразность. В данном разделе полностью отражены все виды планируемых расходов, необходимые для выполнения проекта.

4.4.1 Сырье и материалы

В таблице 24 представлены расходы на приобретение реагентов с учетом транспортных расходов.

Таблица 24 – Сырье и материалы для проведения синтеза

Наименование	Размер	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Терефталевая кислота	1 кг	3	6772,24	20316,72
Изофталевая кислота	2 кг	1	5202,85	2601,43
Этиленгликоль	1 л	2	11604,14	23208,28
Диэтиленгликоль	0,5 л	0,5	11794,38	5897,19
Ацетат сурьмы	100 г	100	4403,87	440,39
Титановый катализатор Х1	10 г	2	4651,17	930,23
Титановый катализатор Х2	1 г	0,5	9074,10	4537,05
Титановый катализатор Х3	0,25	0,045	4717,75	849,20
Титановый катализатор Х4	10 г	0,5	9987,17	499,36
Тетраизопропилтитанат	1 л	0,2	228,75	45,75
Всего за субстраты				59325,59
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				2373,02
Итого по статье С_м				61698,61

Помимо субстратов для синтеза необходимо закупается лабораторное оборудование. Затраты на приобретение оборудования представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Покупные изделия для проведения работ

Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, руб.	Общая стоимость оборудования, руб.
Шпатель	1	74	74
Реактор комплектуемыми	1	880000	880000
Цилиндр	2	120	240
Штатив	2	3000	6000
Колба круглодонная	10	97	970
Стакан	4	91	364
Колба плоскодонная	5	65	325
Вакуумный насос	1	59500	59500
Колбонагреватель	1	10599	10599
Колба Бунзена	1	1540	1540
Фильтр Шотта	3	850	2457
Термометр шлифованный	1	250	250
Персональный компьютер	1	33000	33000
Обратный холодильник	1	430	430
Магнитные мешалки	5	250	1250
Итого			986526

4.4.2 Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

В данную статью включаются все затраты, связанные с приобретением специального оборудования. Определение стоимости спецоборудования производится по действующим прейскурантам. Стоимость оборудования, имеющегося в научно-технической организации, учитывается в калькуляции в виде амортизационных отчислений. Все расчеты по оборудованию, имеющегося в организации, но используемого для каждого исполнения конкретной темы представлены в таблице 26.

4.4.3 Расчет амортизационных отчислений

Сумма амортизационных отчислений определяются по формуле:

$$E_{ам} = (\sum K_{обі} * H_{амі} * T_{обі}) / (365 * 100),$$

где $K_{обі}$ – стоимость единицы прибора или оборудования, руб.; $H_{амі}$ – норма амортизации прибора или оборудования, %; $T_{обі}$ – время использования оборудования, дни.

Расчет суммы затрат на электроэнергию определяется по формуле:

$$E_э = \sum N_i * T_э * Ц_э ,$$

где N_i – мощность электроприборов по паспорту, кВт; $T_э$ – время использования электрооборудования, час; $Ц_э$ – цена одного кВт*ч, руб. $Ц_э = 2,17$ руб/ кВт*ч.

Таблица 26– Расчет затрат на спецоборудование

Наименование оборудования	$K_{обі}$, руб.	$T_{обі}$, дни	$H_{амі}$, %	N_i , кВт	$E_{ам}$, руб.	$E_э$, руб
Реактор с комплектующими	880000	15	11	2,45	3978,08	79,7475
Колбонагреватель	10599	28	8,8	0,03	71,55	6,076
Вакуумный насос	59500	28	11	1,03	502,08	62,5828
Персональный компьютер	33000	200	10,4	0,6	1880,55	260,4
Итого					6432,26	408,81

4.4.4 Основная заработная плата

Величина расходов по заработной плате определяется, исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы окладов и тарифных ставок в Томском политехническом университете.

Таблица 27 - Расчет основной заработной платы

Наименование этапов	Исполнители по категориям	Трудо-емкость, чел.-дн.	Зарботная плата, приходящаяся на один чел.-дн., руб.	Всего зарботная плата по тарифу (окладам), руб.
Составление технического задания	Руководитель Эксперт	6	2630,00	15780,00
Изучение литературы	Исполнитель	125	743,72	92965,31
Проведение эксперимента	Исполнитель	215	743,72	159900,34
Обработка экспериментальных данных	Исполнитель Эксперт	40	2058,73	82349,00
Обсуждение полученных результатов	Исполнитель Эксперт	2,5	131,50	328,75
Оформление диссертации	Исполнитель	15	743,72	11155,80
ИТОГО				362479,20

Зарботная плата:

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп},$$

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

Основная зарботная плата ($Z_{осн}$):

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб},$$

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

Среднедневная зарботная плата:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя; при отпуске в 60 раб. дней $M = 10,1$ месяца, 6-дневная неделя; F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 28).

Таблица 28 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Исполнитель	Эксперт
Календарное число дней	365	365	365
Количество нерабочих дней			
- выходные дни	44	48	44
- праздничные дни	14	14	14
Потери рабочего времени			
- отпуск	56	28	56
- невыходы по болезни	0	0	0
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	275	251

- Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_b \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p$$

где Z_b – базовый оклад, руб.; $k_{пр}$ – премиальный коэффициент, 30% от Z_b ; k_d – коэффициент доплат и надбавок, 20%; k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Таблица 29 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	Z_b , руб.	$k_{пр}$	k_d	k_p	Z_m , руб.	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	33664	1	0,2	1,3	52515,84	2113,19	8	16905,50
Исполнитель (м.н.с.)	19039,296	1	0,2	1,3	29701,30	1209,65	223	269752,62
Эксперт	33664	1	0,4	1,3	61268,48	2465,39	24	59169,24
ИТОГО								345827,36

4.4.5 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}}$$

где $З_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.; $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты; $З_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

Таблица 30 – Дополнительная заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Исполнитель	Эксперт
Основная зарплата	16905,50	269752,62	59169,24
Дополнительная зарплата	2535,82	40462,89	8875,39
Итого по статье $C_{\text{зп}}$	51874,10		

4.4.6 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления, установленные законодательством Российской Федерации.

$$З_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}})$$

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

Размер страховых взносов, поскольку место выполнения данной работы является учреждением, осуществляющим образовательную и научную деятельность, ставка отчислений на уплату во внебюджетные фонды составляет 27,1%.

Таблица 31 – Отчисления во внебюджетные фонды

Налогоплательщик	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.	Отчисления во внебюджетные фонды, руб.
Руководитель	16905,50	2535,82	4581,39
Исполнитель	269752,62	40462,89	73102,96
Эксперт	59169,24	8875,39	16034,86
ИТОГО			93719,21

4.4.7 Накладные расходы

В эту статью включаются затраты на управление и хозяйственное обслуживание: содержание, эксплуатация и ремонт оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий и т.д.

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) = 0,8 \cdot 491420,68 = 393136,54 \text{ руб.}$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов (80%).

Таблица 32 – Итоговые затраты на проект

Статьи	Текущий проект, руб
Сырье и материалы	61698,61
Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	986526
Основная заработная плата	345827,36
Дополнительная заработная плата НПП	51874,10
Отчисления во внебюджетные фонды	93719,21
Накладные расходы	393136,54
Итого плановая себестоимость	1932781,82

4.5 Оценка сравнительной эффективности исследования

На основании проведенной сравнительной оценки характеристик проекта можно сделать вывод, что данный проект является перспективным и инвестиционно-привлекательным. По сравнению с другими аналогами текущий проект является более эффективным, что видно по итоговому показателю. Но стоит отметить, что проект нуждается в более детальной проработке, а также необходима более полная оценка возможных рисков и детализация затрат.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}},$$

где I_{ϕ}^p - интегральный финансовый показатель разработки;

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

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

Найдем значения интегрального финансового показателя для всех вариантов исполнения научного исследования:

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}} = \frac{1708534}{2300000} = 0,98 \text{ - текущий проект}$$

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}} = \frac{1708534}{2300000} = 0,01 \text{ - аналог}$$

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разы.

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

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

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;

a_i – весовой коэффициент i -го параметра;

b_i^a, b_i^p – бальная оценка i -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Таблица 33 – Сравнительная оценка характеристик проектов

Критерии \ ПО	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект (титан. кат)	Аналог (сурьм.кат)
1. Активность катализатора	0,25	5	4
2. Выход продукта	0,15	5	5
3. Конверсия	0,15	5	5
4. Время синтеза	0,20	5	4
5. Цветность	0,10	4	4
6. Зольность	0,15	5	4
ИТОГО	1	4,9	3,9

$$I_{\text{тп}} = 5 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,25 + 4 \cdot 0,10 + 5 \cdot 0,15 = 4,9$$

$$\text{Аналог} = 4 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,25 + 4 \cdot 0,10 + 4 \cdot 0,15 = 3,9$$

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

$$I_{\text{финр}}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p} = \frac{4,9}{0,98} = 4,95 \quad I_{\text{финр}}^a = \frac{I_m^a}{I_\phi^a} = \frac{3,9}{1} = 3,9$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта.

Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^p}{I_{\text{финр}}^a} = \frac{4,95}{3,9} = 1,27$$

где $\mathcal{E}_{\text{ср}}$ – сравнительная эффективность проекта; – интегральный показатель разработки; – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 34 – Сравнительная эффективность разработки

№	Показатели	Аналог	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	0,98
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,9	4,9
3	Интегральный показатель эффективности	3,9	4,95
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,27	

Выводы по разделу

1. Провели анализ рынка ПЭТФ продукции и определили наиболее востребованный сегмент рынка, для ПЭТФ это упаковка – бутылка и пленка. Выяснили, что несмотря на высокую конкуренцию в данной области, наличие большого числа потенциальных потребителей ПЭТФ упаковки делает данное производство наиболее целесообразным.

2. С помощью диаграммы Исикавы определили причины потенциальных проблем проекта, которые могут привести к получению некачественного продукта. Некоторыми такими причинами являются: некомпетентность персонала, неисправность оборудования, низкая чистота исходных веществ и т.д.

3. Оценив готовность проекта к коммерциализации выяснили, что текущий проект является перспективным для инвестирования. Методом коммерциализации научного проекта выбрали инжиниринг.

4. Определили цели и результаты проекта, составили календарный план проекта, который показывает занятость каждого члена коллектива в определенный момент времени.

5. Провели расчет затрат на проведение исследований. Подсчитали расходы на приобретение реагентов и лабораторного оборудования, также рассчитали заработные платы всех участников проекта.

6.Оценили сравнительную эффективность проекта. Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволило определить, что текущий проект с позиции финансовой и ресурсной эффективности является наиболее выгодным.

Список литературы

1. Полиэтилентерефталат: особенности модификации, структура и направления рециклинга: монография / С. В. Кудашев, В. Ф. Желтобрюхов, Т. И. Даниленко; ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – 148 с.
2. Итоги конференции «ПЭТФ 2018» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mplast.by/novosti/2018-03-06-itogi-konferentsii-petf-2018/>, свободный. – Загл. с экрана.
3. Масленников, Е. И. Учебное издание по химии и технологии производства полиэтилентерефталата для инженерно-технических работников / Е. И. Масленников. – Г.Благовещенск : ОАО «ПОЛИЭФ», 2012. – 112 с.
4. Yoda K. // Коге кагаку дзасси, 74(7), 1476-1482, 1971.
5. Fontana C.N., Journal. Polymer Sci., 6 (8), h. 2343, 1968.
6. Петухов Б.В. Полиэфирные волокна. Монография. – М., «Химия», 1976. – 272 с.
7. Циммерман Г., Шааф Э., Высокомолекулярные соединения. 15(2), с 415, 1973.
8. Zimmerman H. Abhandl. Deutsch. 3, 19, 1965.
9. Köpnick, H., Schmidt, M., Brüggling, W. Polyesters. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 28, 623-646, 2012.
10. Ming Yin, Chuncheng Li, Guohu Guan, Wiley Periodicals, Inc. J Appl Polym Sci 115, 2470–2478, 2010.
11. СанПиН 2.1.4.1116-02 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества.
12. L. Sax, Polyethylene Terephthalate May Yield Endocrine Disruptors. Environ Health Perspect. 118(4), 445–448, 2010.
13. Shotyk, William. Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers. Journal of Environmental Monitoring. 8 (2), 288–92, 2006.

14. W.A. MacDonald. New advances in poly(ethylene terephthalate) polymerization and degradation. *Polym Int.* 51,923-930, 2002.
15. Thiele UK. *Inter. J. Polym. Mater* 50, 387-394, 2001.
16. Thiele UK. *Chem. Fiber. Inter.* 54, 162-163, 2004.
17. Ahmadnian F, Velasquez F, Reichert KH. *Macromol. React. Eng.* 2, 513-521, 2008.
18. Otton, J., Rattom, S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 26, 2183, 1988.
19. Otton, J., Rattom, S., Vasnev, V. A., Markova, G. D., Nametov, K. M., Bakhmutov, V. I., Komarova, L. I., Vinogradova, S. V., Korshak, V. V. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 26, 2199, 1988.
20. Siling, M. I., Laricheva, T. N. *Russ Chem Rev* , 65, 279, 1996.
21. Fineli, L., Lorenzetti, C., Messori, M., Sisti, L., Vannini, M. *J Appl Polym Sci*, 92, 1887, 2004.
22. Martl, M., Mezger, T., Oberlein, G., Haferland, K., Boehringer, B., Berger, U. U.S. Pat. 5,789,528, 1997.
23. Schmidt, W., Thiele, U., Griebler, W., Hirthe, B., Hirschberg, E. U.S. Pat. 5,656,716, 1997.
24. Banach, T. E., Berti, C., Colonna, M., Fiorini, M., Marianucci, E., Messori, M., Pilati, F., Toselli, M. *Polymer* 42, 7511, 2001.
25. Banach, T. E., Colonna, M. *Polymer* 42, 7517, 2001.
26. Banach, T. E., Berti, C., Colonna, M., Fiorini, M., Marianucci, E., Messori, M., Pilati, F., Toselli, M. *Polymer* 44, 4773, 2003.
27. N. Stanley, T. Chenal. *Bimetallic Catalytic Systems Based on Sb, Ge and Ti for the Synthesis of Poly(ethylene terephthalate-co-isosorbide terephthalate)*. *Polymers*, 9(11), 590, 2017.
28. Shigemoto I, Kawakami T, Okumura M, *A Quantum Chemical Study on Polymerization Catalysts for Polyesters: Catalytic Performance of Chelated Complexes of Titanium*, *Polymer*, 04, 040, 2013.

29. Guoxi Xia , Maixi Lu , Chen Sun. Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate)// Polymer Degradation and Stability - 2005 – 87, 117-120 p.
30. Gupta, V. B., Bashir, Z. PET Fibres, Films, and Bottles. In: Handbook of Thermoplastic Polyesters. Vol. 1, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2002: 317 – 388 p.
31. Способ очистки дигликолевого эфира терефталевой кислоты// Патент СССР № 276939. 1989. Бюл. № 24/ Ю. А. Шапировский и др.
32. Melting Point M-560. Operation Manual [Электронный ресурс]. – Режим доступа :
https://www.johnmorrisgroup.com/Content/Attachments/150436/M-560_OM_en_D_LR.pdf, свободный. – Загл. с экрана.
33. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 27.12.2018)
34. ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).
35. Безопасность жизнедеятельности. Учебник для вузов /С.В. Белов, А.В. Ильницкая, А.Ф. Козьяков и др. Под общ. ред. С.В. Белова. 2-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 1999. – 448 с.
36. ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.
37. Антюхин Э. Мелихова Ю.Ф., Сулла М.Б., Основы безопасности жизнедеятельности. 2-е издание, М. 2001.
38. Постановлением Кабинета Министров СССР от 26.01.1991г. №10 «Об утверждении Списков производств, работ, профессий, должностей и показателей, дающих право на льготное пенсионное обеспечение».
39. СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений»
40. СНиП 23–05–95. Естественное и искусственное освещение.
41. ГОСТ 12.1.003-83 Шум. Общие требования безопасности.
42. ГОСТ 12.1.029–80. Средства и методы защиты от шума. Классификация

43. ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
44. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».
45. Белов С.В.. Безопасность жизнедеятельности. Учебник для вузов.; Под общ. Ред. Белов С.В. 7-е изд., стер. – М.: Высш. шк., 2007.- 616 с.
46. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности. 123 – ФЗ, 2013
47. Правила противопожарного режима в Российской Федерации. 2012 г. - № 390.
48. Федеральный закон № 123-ФЗ «Технический регламент. О требованиях пожарной безопасности».
49. Положение о штабе гражданской обороны и чрезвычайных ситуаций Томского политехнического университета, 2013.
50. Приказы № 5270, 5346, 47, 49, 9444 отдела охраны труда Томского политехнического университета, 2041.