

Школа **Инженерная школа природных ресурсов**
 Направление подготовки **18.03.01 Химическая технология**
 Отделение школы (НОЦ) **Отделение химической инженерии**

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Термодинамические и кинетические закономерности процесса каталитического крекинга вакуумного газойля

УДК 665.752:665.644.2

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д8Б	Тетерина Ксения Андреевна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Назарова Г.Ю.	К.Т.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Рыжакина Т.Г.	К.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Гуляев М.В.	-		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Мойзес О.Е.	К.Т.Н.		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОСВОЕНИЯ
по образовательной программе «Химическая технология переработки нефти и газа»
(направление подготовки 18.03.01 «Химическая технология»)

Код компетенции	Наименование компетенции
Универсальные компетенции	
УК(У)-1	способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач
УК(У)-2	способен определять круг задач в рамках поставленной цели и выбирать оптимальные способы их решения, исходя из действующих правовых норм, имеющихся ресурсов и ограничений
УК(У)-3	способен осуществлять социальное взаимодействие и реализовывать свою роль в команде
УК(У)-4	способен осуществлять деловую коммуникацию в устной и письменной формах на государственном и иностранном(-ых) языке(-ах)
УК(У)-5	способен воспринимать межкультурное разнообразие общества в социально-историческом, этическом и философском контекстах
УК(У)-6	способен управлять своим временем, выстраивать и реализовывать траекторию саморазвития на основе принципов образования в течение всей жизни
УК(У)-7	способен поддерживать должный уровень физической подготовленности для обеспечения полноценной социальной и профессиональной деятельности
УК(У)-8	способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности
УК(У)-9	способен проявлять предприимчивость в практической деятельности, в т.ч. в рамках разработки коммерчески перспективного продукта на основе научно-технической идеи
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)-1	способность и готовность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности
ОПК(У)-2	готовностью использовать знания о современной физической картине мира, пространственно-временных закономерностях, строении вещества для понимания окружающего мира и явлений природы
ОПК(У)-3	готовность использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире
ОПК(У)-4	владение пониманием сущности и значения информации в развитии современного информационного общества, осознания опасности и угрозы, возникающих в этом процессе, способностью соблюдать основные требования информационной безопасности, в том числе защиты государственной тайны
ОПК(У)-5	владение основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации, навыками работы с компьютером как средством управления информацией
ОПК(У)-6	владение основными методами защиты производственного персонала и населения от возможных последствий аварий, катастроф, стихийных бедствий
Профессиональные компетенции	
ПК(У)-1	способность и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК(У)-2	готовность применять аналитические и численные методы решения поставленных задач, использовать современные информационные технологии, проводить

	обработку информации с использованием прикладных программных средств сферы профессиональной деятельности, использовать сетевые компьютерные технологии и базы данных в своей профессиональной области, пакеты прикладных программ для расчета технологических параметров оборудования
ПК(У)-3	готовность использовать нормативные документы по качеству, стандартизации и сертификации продуктов и изделий, элементы экономического анализа в практической деятельности
ПК(У)-4	способность принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения
ПК(У)-5	способность использовать правила техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности и нормы охраны труда, измерять и оценивать параметры производственного микроклимата, уровня запыленности и загазованности, шума, и вибрации, освещенности рабочих мест
ПК(У)-6	способность настраивать, настраивать и осуществлять проверку оборудования и программных средств
ПК(У)-7	способность проверять техническое состояние, организовывать профилактические осмотры и текущий ремонт оборудования, готовить оборудование к ремонту и принимать оборудование из ремонта
ПК(У)-8	готовность к освоению и эксплуатации вновь вводимого оборудования
ПК(У)-9	способностью анализировать техническую документацию, подбирать оборудование, готовить заявки на приобретение и ремонт оборудования
ПК(У)-10	способность проводить анализ сырья, материалов и готовой продукции, осуществлять оценку результатов анализа
ПК(У)-11	способность выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса
Дополнительные профессиональные компетенции (профессиональные компетенции, установленные университетом)	
ДПК(У)-1	способность планировать и проводить химические эксперименты, проводить обработку результатов эксперимента, оценивать погрешности, применять методы математического моделирования и анализа при исследовании химико-технологических процессов
ДПК(У)-2	готовность изучать научно-техническую информацию, отечественный и зарубежный опыт по тематике исследования
ДПК(У)-3	готовность использовать знания фундаментальных физико-химических закономерностей для решения возникающих научно-исследовательских задач, самостоятельного приобретения физических знаний, для понимания принципов работы приборов и устройств, в том числе, химических реакторов
ДПК(У)-4	готовность использовать информационные технологии при разработке проектов
ДПК(У)-5	готовность изучать научно-техническую информацию отечественный и зарубежный опыт по тематике исследования на английском языке

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	1. Современное состояние и перспективы развития технологии каталитического крекинга нефтяного сырья 1.1 Современные технологии каталитического крекинга 1.2 Характеристика катализаторов крекинга 1.3 Механизм каталитического крекинга 1.4 Квантово-химическое моделирование в химической технологии 2. Объект и методы исследования 3. Расчет термодинамических и кинетических параметров реакций каталитического крекинга 3.1 Выбор функционала и базиса расчета методом DFT 3.2 Расчет термодинамических параметров реакции крекинга алканов и олефинов 3.3 Расчет термодинамических и кинетических параметров реакции с участием кислотных центров Бренстеда и Льюиса 3.4 Построение структуры кислотных центров Льюиса и Бренстеда 3.5 Термодинамические параметры адсорбции углеводородов на кислотных центрах Бренстеда и Льюиса 3.6 Расчет кинетических параметров реакций на кислотных центрах Льюиса и Бренстеда 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение 5. Социальная ответственность
---	--

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	к.э.н., доцент ОСГН ШБИП Рыжакина Т.Г.
Социальная ответственность	Старший преподаватель ООД ШБИП, Гуляев М.В.

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	25.01.2022 г.
---	---------------

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д8Б	Тетерина Ксения Андреевна		

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

Школа Инженерная школа природных ресурсов

Направление подготовки 18.03.01 Химическая технология

Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

Период выполнения весенний семестр 2021/2022 учебного года

Форма представления работы:

Бакалаврская работа

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

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	01.06.2022 г.
--	---------------

Дата контроля	Название раздела (модуля)/ вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01.03.2022 г.	Введение	10
15.03.2022 г.	Литературный обзор: современные технологии каталитического крекинга; характеристика катализаторов крекинга; механизм каталитического крекинга; квантово-химическое моделирование в химической технологии.	20
01.04.2022 г.	Характеристика объекта и методов исследования	10
15.04.2022 г.	Расчет термодинамических и кинетических параметров реакций каталитического крекинга с участием и без участия кислотных центров катализатора.	20
01.05.2022 г.	Анализ полученных результатов, сопоставление с литературными данными.	20
20.05.2022 г.	Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение». Раздел «Социальная ответственность».	10
01.06.2022 г.	Выводы	10

СОСТАВИЛ:**Руководитель ВКР**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Назарова Галина Юрьевна	К.Т.Н.		

СОГЛАСОВАНО:**Руководитель ООП**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Мойзес Ольга Ефимовна	К.Т.Н.		

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д8Б	Тетерина Ксения Андреевна		

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

Студенту:

Группа	ФИО
2Д8Б	Тетерина Ксения Андреевна

Школа	ИШПР	Отделение школы (НОЦ)	Отделение химической инженерии
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	Химическая технология

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Бюджет проекта – не более 800 000 руб., в т.ч. затраты по оплате труда – не более 500 000 руб.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Норма амортизации, нормы расходования ресурсов. Минимальное значение показателя интегральной ресурсоэффективности – 3,80.
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления во внебюджетные фонды – 30 %.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Анализ конкурентных технических решений, оценка готовности проекта к коммерциализации. Выполнение SWOT-анализа проекта.
2. Планирование и формирование бюджета научных исследований	Определение этапов и трудоёмкости работ.. Определение бюджета НИИ.
3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	Рассчитаны интегральный финансовый показатель, интегральный показатель ресурсоэффективности, интегральный показатель эффективности.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Матрица SWOT
3. Альтернативы проведения НИ
4. График проведения и бюджет НИ
5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	03.02.2022
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Рыжакина Татьяна Гавриловна	к.э.н.		03.02.2022

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д8Б	Тетерина Ксения Андреевна		03.02.2022

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа 2Д8Б		ФИО Тетерина Ксения Андреевна	
Школа	ИШПР	Отделение (НОЦ)	Отделение химической инженерии
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	18.03.01 «Химическая технология»

Тема ВКР:

Термодинамические и кинетические закономерности процесса каталитического крекинга вакуумного газойля	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
Введение – Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика) и области его применения. – Описание рабочей зоны (рабочего места) при разработке проектного решения/при эксплуатации	Объект исследования: процесс каталитического крекинга Область применения: нефтеперерабатывающий завод (НПЗ) Рабочая зона: офис Размеры помещения: 20*30 Количество и наименование оборудования рабочей зоны: персональный компьютер (1 шт.)
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности при разработке проектного решения: – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	Основными документами, регламентирующими правила работы компьютером, являются соответствующие пункты трудового кодекса РФ: - СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 - ТОО Р-45-084-01 - ГОСТ 12.2.032-78.
2. Производственная безопасность при разработке проектного решения: – Анализ потенциально опасных и вредных производственных факторов – Разработка мероприятий по снижению воздействия опасных и вредных факторов	Опасные и вредные факторы в соответствии с ГОСТ 12.0.003-2015: 1. Отклонение показателей микроклимата от заданных норм; 2. Производственные факторы, связанные с электрическим током; 3. Напряжённость труда; 4. Производственные факторы, связанные со световой средой; 5. Пожаровзрывоопасность. Защита персонала: все токоведущие металлические части электрооборудования подлежат защитному заземлению и занулению. Требуемые средства коллективной и индивидуальной защиты от выявленных факторов: соответствие нормам освещения, настройка рабочих экранов по допустимым параметрам, обязательные перерывы на работе, применение систем вентиляции, кондиционирования и обогрева помещения, тщательный контроль системы электрозащиты, учитывание требования к эргономике рабочего места при его обустройстве.

3. Экологическая безопасность при разработке проектного решения	Анализ воздействия объекта на атмосферу, гидросферу и литосферу; Решение по обеспечению экологической безопасности.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях при разработке проектного решения:	– анализ возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий; – пожаровзрывоопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).
Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
20.02.2022	

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Гуляев Милий Всеволодович	-		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д8Б	Тетерина Ксения Андреевна		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 105 с., 20 рис., 21 табл., 46 источников.

Ключевые слова: каталитический крекинг, кислотные центры, термодинамика, переходное состояние, кинетические параметры.

Объектом исследования является процесс каталитического крекинга вакуумного газойля с участием цеолитсодержащих катализаторов.

Цель работы – определение термодинамических и кинетических параметров реакций каталитического крекинга с применением методов квантово-химического моделирования.

В работе использованы квантово-химические методы для оптимизации молекулярной геометрии реагентов и продуктов реакций каталитического крекинга, расчета колебательных частот и термодинамических параметров с участием и без участия кислотных центров Бренстеда и Льюиса. Определены термодинамические параметры реакций каталитического крекинга, включая стадии адсорбции углеводородов на кислотных центрах. Выполнен поиск переходных состояний реакций с участием кислотных центров, определены предэкспоненциальный множитель и энергии активации реакций каталитического крекинга углеводородов в соответствии с теорией переходного состояния.

Результаты работы будут использованы при создании математической модели гетерогенного процесса на основе уравнений Лэнгмюра-Хиншельвуда.

Область применения организации топливного и нефтехимического профиля.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	14
1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ	16
1.1 Современные технологии каталитического крекинга	18
1.2 Характеристика катализаторов крекинга	26
1.3 Механизм каталитического крекинга	31
1.4 Квантово-химическое моделирование в химической технологии	38
2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	47
3. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА	50
3.1 Выбор функционала и базиса расчета методом DFT	50
3.2 Расчет термодинамических параметров реакции крекинга алканов и олефинов	52
3.3 Расчет термодинамических и кинетических параметров реакции с участием кислотных центров Бренстеда и Льюиса	54
3.4 Построение структуры кислотных центров Льюиса и Бренстеда	54
3.5 Термодинамические параметры адсорбции углеводородов на кислотных центрах Бренстеда и Льюиса	55
3.6 Расчет кинетических параметров реакций на кислотных центрах Льюиса и Бренстеда	58
4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ	63
5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ	83
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	99

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	101
---------------------------------------	-----

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день, каталитические процессы являются «сердцем» нефтепереработки и нефтехимических комплексов. По оценкам специалистов, мировой рынок каталитических систем до сих пор находится в стадии роста из-за постоянного развития технологий катализа и производства непосредственно катализаторных материалов, оптимизации и повышения эффективности их использования для достижения операционных задач.

Для глубокой переработки нефти на НПЗ широко используется технология каталитического крекинга, позволяющая получать высококачественный компонент автобензина при переработке высокомолекулярного нефтяного сырья (как вакуумного газойля, так и остаточного нефтяного сырья). При этом олефинсодержащий газ каталитического крекинга представляет ценность для нефтехимической промышленности, особенно сегодня, когда спрос на продукты нефтехимии возрос.

Одним из способов повышения эффективности процессов нефтепереработки является использование математических моделей. Наиболее детализированным подходом на сегодняшний день, который был применен при моделировании каталитического крекинга, является «Single-event kinetic modeling approach». Такой подход включает учет стадии коксообразования и реакций через элементарные стадии с участием карбокатионов на основе теории переходных состояний [1]. Вместе с тем, до настоящего времени, отсутствуют математические модели процесса на базе механизмов Лэнгмюра-Хиншельвуда или Ридила-Или, учитывающие кислотные характеристики и размер пор катализатора. Для этого необходим глубокий анализ процесса и детальное исследование термодинамики кинетики гетерогенного процесса, включающего стадии образования карбокатиона с использованием методов квантово-химического

моделирования. Настоящая работа направлена на изучение термодинамических и кинетических закономерностей гетерогенного процесса в лифт-реакторе каталитического крекинга с участием цеолитсодержащего катализатора.

Целью настоящей работы является определение термодинамических и кинетических параметров реакций каталитического крекинга с применением методов квантово-химического моделирования.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) изучить технологии, современные катализаторы и механизм процесса крекинга вакуумного газойля на цеолитсодержащих катализаторах;
- 2) выбрать метод, функционал и базисный набор атомных орбиталей для расчета параметров реакций каталитического крекинга с использованием методов квантово-химического моделирования;
- 3) рассчитать термодинамические параметры реакций крекинга алканов и олефинов с участием и без участия кислотных центров катализаторов;
- 4) рассчитать кинетические параметры реакций крекинга углеводородов на кислотных центрах Льюиса и Бренстеда.

1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Согласно энергетической стратегии развития России до 2035 г. ключевыми мерами, которые должны решить задачу повышения эффективности, доступности и качества удовлетворения внутреннего спроса на нефтепродукты являются:

- по завершению программы модернизации нефтеперерабатывающего завода планируется ввод более 50 установок вторичной переработки нефти, что позволит повысить технологический уровень производства на предприятиях самых промышленно развитых стран;
- увеличение эффективности операционной деятельности, используя автоматизацию и современные цифровые технологии;
- реализация отечественных технологий глубокой переработки «тяжелой» нефти, стимулирование роста количества технологических процессов по переработке нефтяных остатков в российских НПЗ;
- повышение эффективности переработки высокосернистой и сверхвязкой нефти.

Добыча нефти и газового конденсата (нефтяного сырья) на территории Российской Федерации по состоянию на 01.01.2021 осуществляли 285 организаций.

В настоящее время основные объемы национальной нефтедобычи (84,1% от общероссийского показателя) составляют крупнейшие вертикально интегрированные компании. Независимые нефтедобывающие компании стали наращивать долю в общем объеме производства нефти по стране. По итогам 2020 года их доля в общем производстве нефти составила 12,3 %. По данным компании, доля операторов СРП в общем объеме добычи увеличилась до 3,6%.

Динамика роста добычи нефти по итогам 2019 года превысила аналогичный показатель 2018 года. Увеличение составило на 5,2 млн т (+1,8%) и составило в абсолютном выражении 651,6 тыс. т. В 2021 г добыча конденсата в России достигла 524,05 млн т по сравнению с 512,68 млн т годом ранее (+2,2%). Таким образом, добыча нефти только в 2021 году достигнет 485,6 млн тонн против 476,3 млн тонн годом ранее (+1,95%). (рисунок 1) [2].

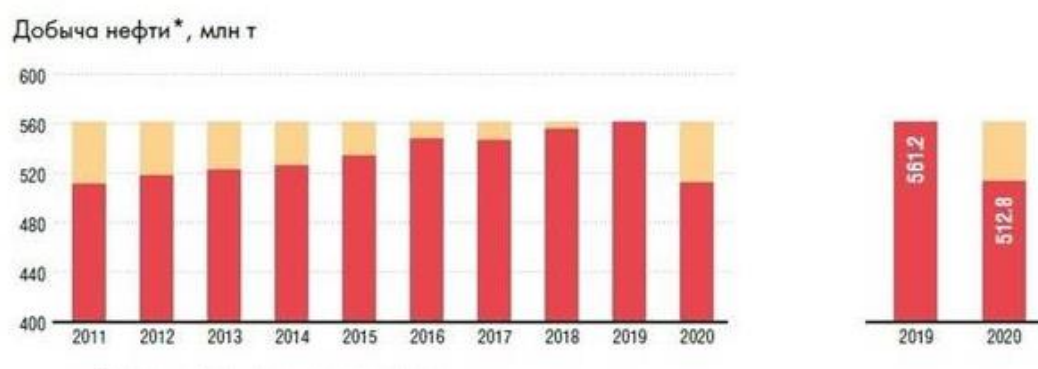


Рисунок 1 - Добыча нефти и газового конденсата в России в 2011-2020 гг.

Не только от развитых стран, но и нефтедобывающих экономик России не хватает глубины переработки сырья. Россия находится в стороне от развитой экономики по уровню развития. Российских НПЗ значительно отстает в технологическом плане не только перед развитыми странами, но и перед рядом развивающихся стран.

За 10 лет с 2007 по 2020 г Россия увеличила глубину переработки до 79 %, хотя все еще отстает от ряда стран (таблица 1).

Таблица 1 - Сравнительная таблица стран глубины переработки

	Глубина нефтепереработки, %							
	2007	2010	2013	2016	2017	2018	2019	2020
Китай+Гонконг	86	86	88	88	88	88	89	89
Индия	85	84	89	92	93	92	92	92
Япония	81	85	86	90	90	90	90	90
Малайзия	89	92	91	88	90	90	90	89
Россия	67	64	63	71	73	74	77	79
Иран	70	69	70	73	75	78	81	81
Саудовская Аравия	71	73	72	79	79	78	78	78
Норвегия	86	85	88	88	88	89	89	89

В целях увеличения глубины переработки нефти НПЗ модернизируют технологические устаревшие установки первичного перегонного оборудования и активно внедряют технологии, обеспечивающие ее глубокую переработку. При первичной перегонке нефть подвергается только физическому разделению с отгоном лёгких фракций, таким отбираются фракции нефти, кипящие при низких температурах, углеводороды не подвергаются каким-либо изменениям. Выход бензина, в этом случае, составляет 10-15%. Выход бензина из нефти значительно увеличивается до 65-70 % благодаря процессам вторичной переработки, что позволяет обеспечить непрерывно возрастающий спрос на топливо, как со стороны авиации и автомобильного транспорта, так и нефтехимические продукты. Каталитический крекинг относится к наиболее распространенным способам углубления переработки нефти.

1.1 Современные технологии каталитического крекинга

Каталитический крекинг - термодеструктивная переработка средней и нефтяной дистилят тяжелое топливо, топливо для органического синтеза и производства технического углерода. Производство технического угля и кокса.

Впервые процесс был осуществлен в 1937 году в США, а в 1944 году в СССР в Грозном была запущена первая лицензионная на промышленная установка каталитического крекинга. Изначально целью каталитического крекинга являлось получение с высокооктанового бензина и ценных газов с максимальным выходом.

Сегодня, бензин каталитического крекинга, характеризуется высоким октановыми характеристиками (91–95 п.) и составляет значительную долю товарного бензина. При этом бензин каталитического крекинга обладает еще большей детонационной стойкостью по сравнению с топливом термического

крекинга, поскольку он содержит углеводороды со сложной цепью углеродных атомов. В бензине каталитического крекинга меньше непредельных углеводородов содержится, и поэтому процессы окисления и полимеризации менее интенсивные, что повышает его устойчивость при хранении [3]. Механизм превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга обеспечивает высокое содержание изоалканов, алкенов и аренов в бензиновой фракции, а также пропилена, изобутана и бутиленов в газах крекинга.

Хотя нефтеперерабатывающие предприятия в России традиционно ориентированы на производство транспортных топлив, мировой тренд все больше смещается в сторону технологий, позволяющих существенно увеличить производство нефтехимической продукции. Важнейшими продуктами нефтехимической направленности процесса являются пропилен, который используется в производстве сжиженного нефтяного газа и полипропилена, а также бутан-бутиленовая фракция с высоким содержанием изобутана, бутиленов, изобутилена, используемая в топливной промышленности для производства алкилата – добавки для повышения октанового числа продуктового бензина, мономеров и других продуктов нефтехимии. Современная технология FCC позволяет увеличить выход олефинов до 30–50% [4].

Кроме того, отечественный и международный рынки нефтепродуктов характеризуются ежегодным ростом спроса на дизельное топливо и нефтехимические продукты, сырьем для таких процессов служат продукты процесса каталитического крекинга – легкий газойль и олефинсодержащие газы (пропан-пропиленовая и бутан-бутиленовая фракции) [5].

Классическое сырье процесса каталитического крекинга (продукт вакуумной перегонки мазута) – вакуумный газойль. Мазут после первичной переработки в дальнейшем направляется на вакуумную перегонку с целью

получения газойля с температурами выкипания 350–570 °С. В сырье, которое используется для гидрокрекинга и пиролиза вакуумного газа после очистки, могут быть минимальные концентрации металлов (Ni или V), которые сильно влияют на активность катализаторов при крекинге в процессе гидрокрекинга. [6].

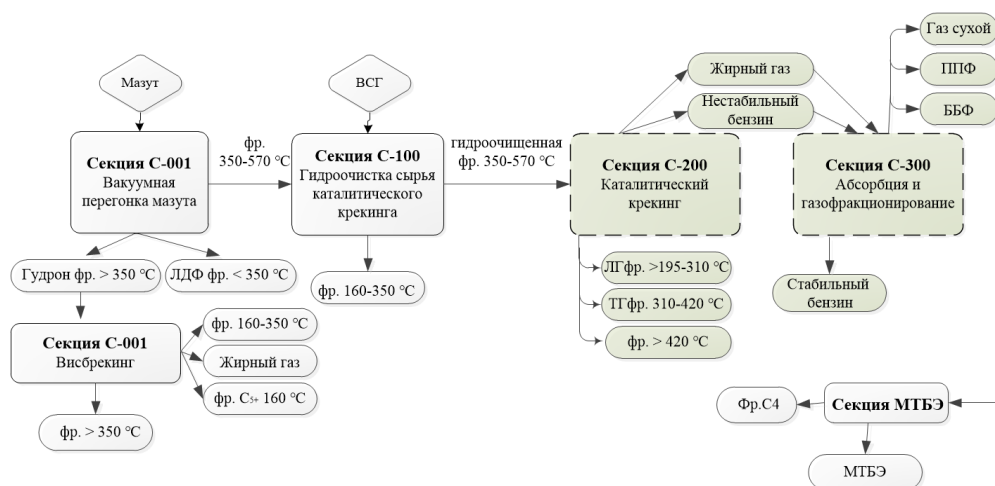


Рисунок 2 – Упрощенная схема комбинированной установки глубокой переработки мазута по топливному варианту КТ-1/1

В РФ на установках, в качестве сырья каталитического крекинга обычно использует вакуумный газойль с температурой кипения 370–540 °С. На ряде установок переработке подвергается негидроочищенные фракции, что требует последующей гидроочистки продуктов процесса. Для процесса каталитического крекинга используются различные фракции, такие как вакуумные и атмосферный газойль или мазут, газовые смеси коксования, висбрекинга масляного производства.

В настоящее время особенно актуальны исследования, направленные на вовлечение в каталитический крекинг и других компонентов, таких как масло пиролиза шин, отходы пластмасс, а также сочетание вышеперечисленных потоков и их смеси с растительным сырьем и др. [7-15]. В статье [4] авторами было рассмотрено вовлечение в переработку масло

пиролиза шин. Было проведено сравнение результатов, полученных при крекинге вакуумного газойля и его смеси с пиролизным маслом (1:4). В результате использования смесового сырья выход бензиновой фракции и легкого газойля выше, поскольку чрезмерный крекинг с образованием газообразных продуктов смягчается. Кроме того, бензин, полученный при крекинге смесового сырья, характеризуется низким содержанием парафинов и нафтенов и более высоким содержанием олефинов и ароматических соединений. Авторами в статье [16] было исследовано использование синтетической нефти, полученной путем пиролиза бытовых пластиковых отходов. Для экспериментальной работы в опытную установку подавался вакуумный газойль с переменным содержанием синтетической нефти (0,5 %, 10 % и 20 %). Syncrude состояла примерно из 60 % полиэтилена, около 20 % полипропилена, около 10 % полистирола и около 10 % загрязняющих веществ, таких как поливинилхлорид, полиэтилентерефталат, целлюлоза, композитные пластмассы, резина, пищевые отходы и неорганические вещества. Вовлечение рафината осветленного масла повышает выход сжиженного нефтяного газа и бензина при снижении кокса на катализаторе. Увеличение выхода продуктов крекинга при переработке вакуумного газойля с рафинатом осветленного масла улучшает экономику работы установки крекинга.

Технология каталитического крекинга является типичным примером гетерогенного катализа, так как катализаторы крекинга являются твердыми веществами, а сырье и продукты реакции в свою очередь являются жидкостями или газообразными веществами. Данный процесс происходит в присутствии алюмосиликатных катализаторов при температуре не выше 450-530 °C и давлении не выше 0,4 Мпа. Расщепление молекул углеводородов, а также их изомеризация, циклизация, ароматизация и конденсация протекают

в присутствии катализаторов при температурах (495-545 °С) и атмосферном давлении.

Сегодня наибольшее распространение получил крекинг с использованием микросферических цеолитных катализаторов. После крекинга отделяется от продуктов реакции, которые поступают на ректификацию, а катализатор – в регенератор, где его свойства восстанавливаются.

На рисунке 3 показан реакторно-регенераторный блок процесса каталитического крекинга. Сырье проходит через нагреватель, смешивается с катализатором, поступающим непрерывно из регенератора, и далее в вертикальную трубу (райзер). В райзере происходит крекинг высокомолекулярных углеводородов в восходящем потоке катализатора течение нескольких минут, после чего продукты крекинга и катализатор разделяются в отстойной зоне реактора с помощью циклонов – механического приспособления, использующего центрифугирование. Реактор служит только для отделения углеводородов от катализатора и его отпарки водяным паром от продуктов крекинга в зоне десорбции [3].

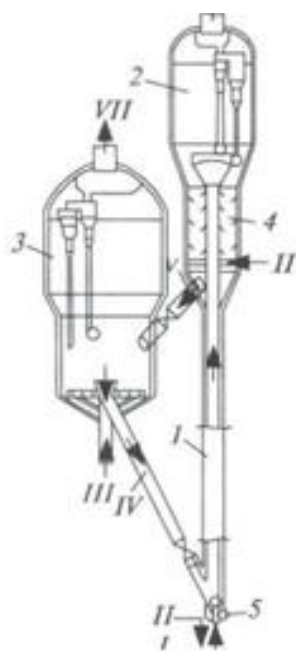


Рисунок 3 - Схема реакторно-регенераторного блока каталитического крекинга с лифт-реактором

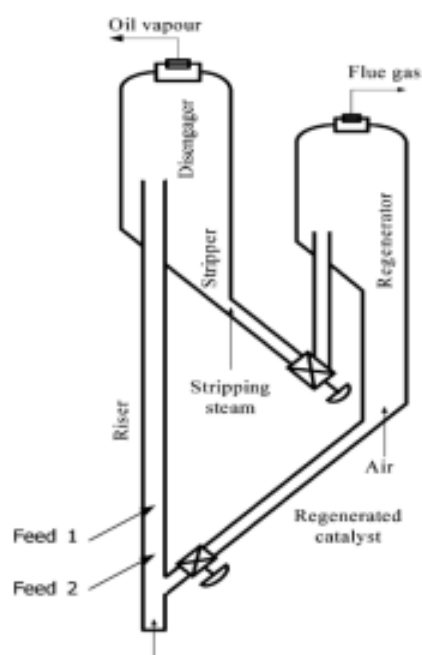


Рисунок 4 - Установка процесса каталитического крекинга (производство легких олефинов)

1 – прямоточный реактор (лифт-реактор); 2 – реактор – сепаратор; 3 – регенератор; 4 – десорбер реактора; 5 – сырьевая форсунка; I – сырье; II – водяной пар; III – воздух; IV – регенерированный катализатор; V – закоксованный катализатор; VI – продукты крекинга; VII – дымовой газ;

При крекинге углеводородная смесь подается в ректификационную колонну, используемую для разделения продуктов каталитического разложения. Как правило, смесь в колонне обычно разделяется на фракции: углеводородные газы (C_4 и более легкие, то есть C_4), крекинг-бензин с легкими фракциями или легкий блокирующий газойль. Кубовый остаток называется шламом [3].

В зависимости от типа сырья и целевых продуктов различаются технологии каталитического крекинга (рисунок 3–6). Целевым назначением каталитического крекинга в России является получение максимального выхода высокооктанового бензина и ценных газов (ОЧИМ 91-93).

С ростом потребности в легких олефинах, как нефтехимическом сырье для производства алкилатов, эфирных полимеризатов и др. были созданы новые модификации каталитического крекинга с повышенным выходом легких олефинов – выход пропилена –14-25 % мас. (рисунок 4).

На стадии переработки низкококсующегося сырья существуют различные способы регулирования теплового баланса, например рециркуляция тяжелых фракций выше точки ввода сырьевой фракции и использование к слабококсованному катализатору перед регенерацией коксующейся смеси (с содержанием ароматических соединений более 50 % мас. и содержанием в полиароматических соединениях больше 20% мас. Рециркуляция коксующегося углеводородного потока позволяет регулировать температуру регенерированного катализатора.

Крекинг низкомолекулярных соединений требует более жестких условий. Исходя из этого, предложен способ оптимизации совместного получения бензина и пропилена, который обеспечивает эффективное регулирование температуры катализатора на входе в каждую систему подъема. Для регулирования температуры используются внешние системы охлаждения катализатора.

Получение бензина обеспечивается крекингом тяжелого сырья с установок атмосферной и вакуумной ректификации, гидрокрекинга или дезасфальтизации в главном реакторе, работающем при менее жестких условиях (соотношение С/О составляет 6–14, температура на выходе составляет 510–580°C). Для увеличения производства пропилена организован

возврат во вторичную систему подъема, части бензиновой фракции или эквивалентного сырья (олигомеры C_5 , C_6 , C_7 и C_8).

На установках по переработке остаточного сырья смесового сырья и мазута наблюдается высокий выход как бензиновой фракции (53,7–63,0 % мас.), так и кокса (10,6–14,1 % мас.). Данные технологии оснащены многоступенчатым регенератором и охладителями катализатора.

Для крекинга тяжелого сырья большую роль играет совершенствование цеолитов. Разрабатываются новые ультрастабильные, сверхвысококремнеземные цеолиты, которые характеризуются относительно невысокими скоростями переноса водорода, в результате чего снижается количество полициклических ароматических углеводородов, которые затем превращаются в кокс.

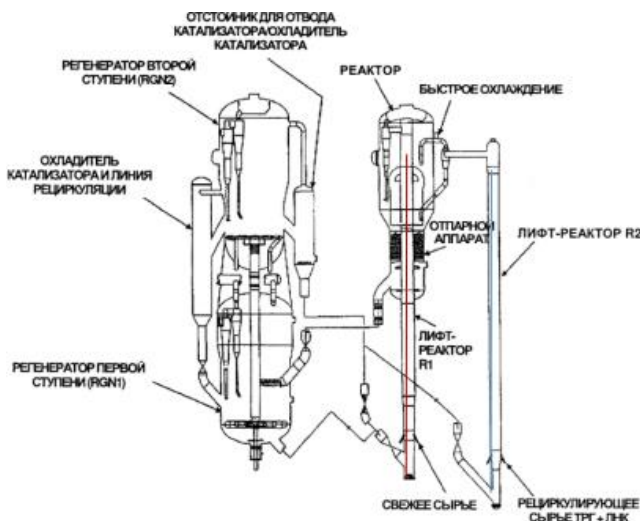


Рисунок 5 - Установка процесса каталитического крекинга
(производство среднего дистиллята)

Таким образом, на сегодняшний день, значительные усилия направлены на создание и внедрение технологий глубокой переработки углеводородного сырья и катализаторов к ним. Применение каталитических

технологий является ключевым моментом для химических процессов глубокой переработки нефти [17,18].

1.2 Характеристика катализаторов крекинга

Большинство промышленных технологий нефтепереработки и нефтехимии сегодня являются каталитическими. Выбор катализатора процесса играет важную роль, существенно влияя на выход и качество целевых продуктов процессов.

Среди катализаторов каталитического крекинга лидирующую позицию занимают цеолитсодержащие катализаторы, которые включают в себя:

- матрицу, состоящую из аморфного алюмосиликата;
- активный компонент, в качестве которого применяют цеолиты типа X, Y и ZSM-5 и другие;
- ряд добавок, которые повышают активность катализатора и влияют на селективность процесса.

Активность промышленных катализаторов крекинга значительно меняется в зависимости от содержания в нем цеолитов, а также на селективность влияние оказывают методы активации катализатора и приготовления матрицы [19,20]. Индекс активности катализатора крекинга, равный массовому выходу бензина из стандартного сырья в стандартных условиях при крекинге на данном катализаторе, характеризует косвенно его активность. Для катализаторов из природной глины индекс активности изменяется в диапазоне 20-30, для аморфных алюмосиликатных катализаторов с низким содержанием оксида алюминия он составляет обычно 32-36, для высокоглиноземистых (содержание $Al_2O_3 > 25 \%$) индекс активности достигает 48-52.

Термическая стабильность и устойчивость катализатора к высокотемпературному, воздействию водяного пара характеризуется

индексом стабильности, который определяется после обработки катализатора водяным паром при 750 °С в течение 2 часов. К текстурным характеристикам катализаторов крекинга относится пористая структура катализатора, которая определяется удельной поверхностью S (м²/г), удельным объёмом пор V (см³/г) и средним диаметром пор d (А.).

В матрице, состоящей из связующего (алюмосиликат, оксид алюминия, кремния) и наполнителя (природные глины — каолин, бетонитовая глина), диспергирован цеолит. Матрица обеспечивает функцию подвода молекул сырья к цеолитам [16]. В сравнении с аморфными, цеолиты более активны, потому при применении синтетических составляющих выход бензина получается выше.

Кислотные свойства характеризуется количеством кислотных центров на единицу площади поверхности и их силой [21]. Кислотность цеолита связана с наличием бренstedовских и льюисовских кислотных центров. Мостиковыми бренstedовскими кислотными центрами являются подвижные протоны гидроксильной группы, связанной с атомами алюминия или кремния, протон, образующиеся при хемосорбции воды координационно ненасыщенным атомом алюминия (рисунок 6) [22,23]. Слабые бренstedовские кислотные центры приведены в виде силанольных ОН-групп, которые образуются на дефектах структуры цеолитов (рисунок 6) [24].

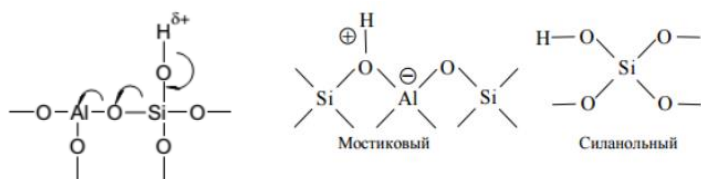


Рисунок 6 - Строение бренstedовских кислотных центров на цеолитных катализаторах

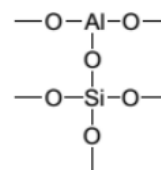


Рисунок 7 - Строение льюисовских кислотных центров на цеолитных катализаторах

В результате ионного обмена катионов натрия на катионы аммония с последующей термообработкой, образуются бренстедовские кислотные центры, в итоге происходит распад аммонийной формы цеолита и образование протонной формы цеолита с выделением газообразного аммиака [21].

На матрице формируются сильные льюисовские центры, которые образуются включением в ее состав оксидов алюминия и аморфного алюмосилаката, в которых имеются поверхностно-активные атомы алюминия с неполной координацией по кислороду. Апротонные кислотные центры Льюиса являются электроноакцепторными и представляют собой различные структуры (рисунок 7).

С изменением соотношения $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в алюмосиликатах изменяется кислотность и по Бренстеду, и по Льюису. Кислотность по Льюису максимальна для чистой окиси алюминия и с увеличением содержания SiO_2 уменьшается, для чистой двуокиси кремния они приблизительно равна нулю. Кислотность по Бренстеду в расчете на единицу поверхности алюмосиликата максимальна при содержании 30—40% Al_2O_3 и 70—60% SiO_2 . Аморфные синтетические алюмосиликаты такого состава имеют максимальную активность при каталитическом крекинге (при одинаковой технологии приготовления). При нагревании алюмосиликатов с 180 до 750 °С протонная кислотность уменьшается с 0,95 до 0,2, а апротонная кислотность возрастает с 0,1 до 1 [25].

Высокотемпературная активация цеолитов происходит в процессе их дегидроксилирования, в результате чего могут образовываться льюисовские кислотные центры (рисунок 8) [26,27]:

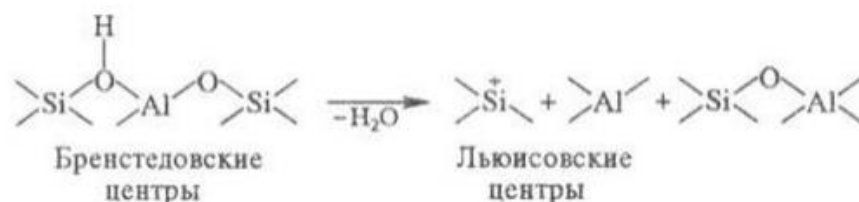


Рисунок 8 – Строение льюисовских кислотных центров на цеолитных катализаторах

В интервале от 400 до 600 градусов Цельсия °С, кислотность по Бренстеду почти не изменяется. Прокаливание при более высоких температурах (750 °С) приводит к резкому снижению протонной кислотности алюмосиликата, но при этом известно, что нагревание алюмосиликата до 700 °С и более резко снижает каталитическую активность.

Применение методов ИК-спектроскопии и термопрограммируемой десорбции аммиака, а также квантово-химических методов расчета позволяют изучать, как количество и силу кислотных центров и их структуры, так и каталитические превращения с их участием. При проведении ИК-спектроскопии полосы поглощения 3600-3650 см⁻¹ указывают на наличие бренстедовскими кислотных центров кислотных – ОН-групп связанных с решеточными трехкоординированными атомами алюминия Al-OH-Si, которые отвечают за каталитическую активность цеолитов в реакциях кислотного типа [28]. На рисунке 9 показаны 4 основных типа гидроксильных групп с различными числами атомов алюминия в структурном окружении [29-31].

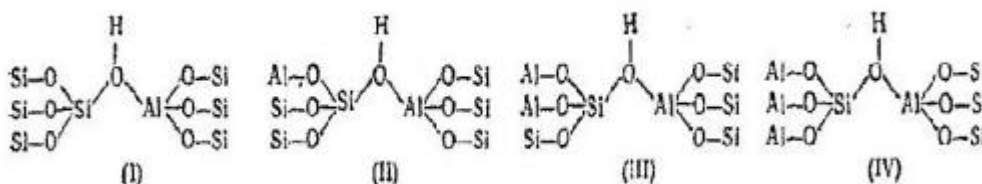


Рисунок 9 – Основные типы кислотных гидроксильных групп в ближайшем структурном окружении гидроксидов

Кислотность гидроксильных групп снижается слева на право в указанном ряду, силанольные группы Si-OH не обладают протонодонорной способностью. В мостиковых OH-группах кислотные свойства сильнее выражены, чем в терминальных, так как они обладают более низкими энергиями отрыва протона и более высокими положительными зарядами на его атоме водорода.

Вопрос о природе активных центров алюмосиликатных катализаторов актуален сегодня, по мнению авторов [32-34] катализ осуществляется только на кислотных центрах Бренстеда, другие считают, что определяющую роль кислотным центрам Льюиса [35]. Более того сильное влияние на свойства цеолитов оказывают природа катионов. Цеолиты с одновалентными катионами неактивны; так как такие катионы полностью компенсируют заряд тетраэдра AlO_4^- независимо от соотношения SiO_2/Al_2O_3 в цеолите. Замена одновалентного иона на двухвалентный, поляризующая сила которого значительно выше, приводит к тому, что катионы полностью компенсируют заряд части алюмосиликатного скелета, часть же зарядов AlO_4^- и катионов не скомпенсирована и в тем большей степени, чем больше поляризующая сила катиона и больше расстояние между атомами алюминия (т. е. чем больше отношение SiO_2/Al_2O_3). Эта некомпенсированность зарядов дает высокую напряженность электростатического поля у цеолитов типа Y достаточную для образования карбоний-ионов.

Однако большинство экспериментальных данных указывает, по-видимому, на то, что ответственны за каталитическую активность алюмосиликатов в основном протонодонорные центры [28]. Так, цеолит типа Y в редкоземельной форме (т. е. ионы натрия обменены на ионы редкоземельных элементов), глубоко дегидратированный при $650^\circ C$, практически неактивен в крекинге, при гидратации его активность повышается в несколько тысяч раз. Природа катиона, по-видимому, влияет на подвижность протона и стабильность кислотных центров Бренстеда.

Основные стадии гетерогенного каталитического процесса сопровождаются как химическими, так и физическими процессами. Последовательно гетерогенный процесс можно представить в виде следующих стадий:

- диффузия к внешней поверхности катализатора,
- диффузия к внутренней поверхности катализатора,
- сорбция реагентов,
- реакция на поверхности
- десорбция продуктов
- диффузия внутри пор к поверхности катализатора
- диффузия в газе или жидкости, окружающим катализатор [15]

Далее рассмотрены теоретические основы процессов адсорбции и механизмы превращений углеводородов на кислотных центрах Льюиса и Бренстеда.

1.3 Механизм каталитического крекинга

Адсорбционные явления можно разделить на два типа: физическую адсорбцию и химическую адсорбцию, или хемосорбцию. Физическая адсорбция вызывается вторичными (вандерваальсовыми) силами притяжения, такими, как диполь-дипольное взаимодействие или притяжение наведенных диполей, и по своему характеру она аналогична конденсации молекул пара на поверхности жидкости того же состава. Хемосорбция подобна химической реакции: она сопровождается образованием химических связей путем переноса электронов между адсорбентом и адсорбатом. Физическая адсорбция всегда экзотермична; хемосорбция обычно также экзотермична, но, как и химическая реакция, может быть эндотермичной. В работе [36] установлено, что теплота адсорбции алканов и нафтенев очень близки при условии одинакового количества атомов. При адсорбции олефинов теплота адсорбции увеличивается примерно на 40 кДж по сравнению с

алканами. Теплота адсорбции н-алканов на цеолитах линейно увеличивается с длиной цепи углеводорода, указывая на то, что теплота адсорбции обусловлена ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями углеводорода с поверхностью цеолита.

Сегодня имеется несколько точек зрения о механизме активации алканов на кислотных цеолитах, наиболее часто встречающийся это бимолекулярный механизм (карбакатионный), для объяснения закономерностей превращений углеводородов на центрах цеолитов, данный механизм протекает через образование карбениевых и карбониевых ионов.

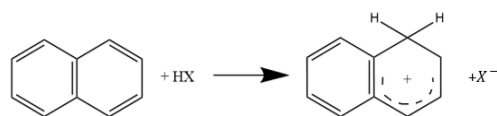
Карбокатионы в свою очередь можно представить как органические катионы с зарядом ассоциированным с углеродным атомом [23]. Методом ЯМР было доказано, что ионы кабеня являются плоскими или почти плоскими с тремя sp^2 -гибридными связями. Взаимодействие в таких структурах соседних групп с вакантной р-орбиталью карбениевого центра стабилизирует ион путем делокализации заряда [24].

Карбокатионы же в свою очередь являются промежуточными продуктами в каталитическом крекинге. Карбокатионы образуются в следствие реакций, которые можно подразделить на группы:

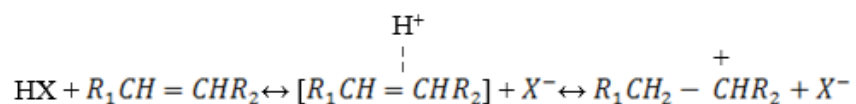
- Присоединение катиона к ненасыщенной молекуле;
- Присоединение протона к насыщенной молекуле;
- Отрыв электрона от нейтральной молекулы;
- Гетеролитическое расщепление нейтральной молекулы;

Рассмотрим первую группу, присоединение катиона к ненасыщенной молекуле (олефину). Присоединение зависит от силы кислоты, наличия агентов, химической инертности, диэлектрической проницаемости среды, а также следует обращать внимание на природу основания (углеводорода), так и кислоты, в данном случае для осуществления реакции необходима сильная

кислота. Приведем пример на реакции протонирования ароматических углеводородов:



Реакция данного типа происходит в присутствии сильных кислот. Протонирование олефина протекает атакой протона π -электронов олефина. В результате образуется σ -связь между одним из углеродных атомов, соединенных двойной связью, и атакующим протоном, а на втором углеродном атоме образуется положительный заряд:



Полученный карбениевый ион имеет sp^2 -гибридизацию, а конфигурация атомов вокруг электронодефицитного центра является плоской. Так как плоская конфигурация является наиболее энергетически выгодной для молекулы.

К следующей группе относится присоединение протона к насыщенной молекуле. Примером данной группы является крекинг алканов, который показывает присоединение протона. Первая стадия включает в себя протонирование алкана, сопровождающееся протолитическим крекингом или дегидрированием молекулы. Учеными были изучены изомерные структуры протонированного пропана, образующиеся при атаке вторичного углеродного атома протоном.

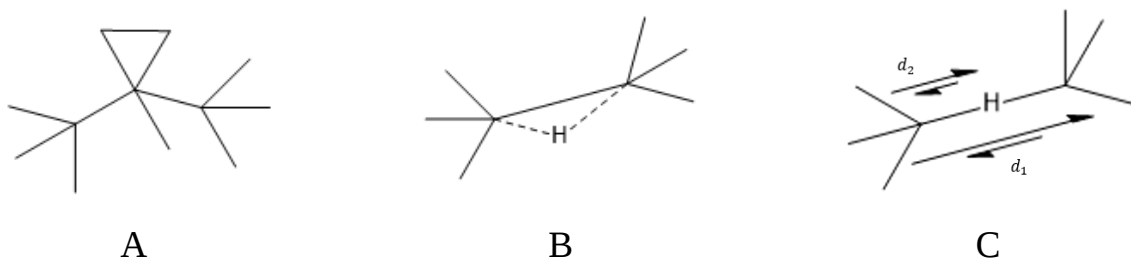
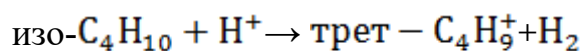


Рисунок 10 – Изомерные структуры протонированного пропана:

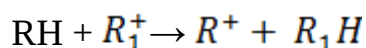
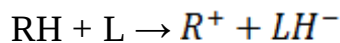
А – сильный Н-Н комплекс с изопропиловым ионом; В – нелинейная мостиковая структура; С – линейная мостиковая структура;

Комплекс А образуется в результате атаки протона по связи С-Н, также участвует в изомеризации алканов в сверхкислотных средах. Комплексы В и С являются результатами атаки по связи С-С, из чего можно сделать вывод о том, о мостиковая структура является наиболее стабильной.

Третья группа представляет собой отрыв электрона от нейтральной молекулы. Было доказано, что изобутан и другие третичные алканы реагируют со сверхкислотами, такими, как HF-SbF₅, образуя в результате стабильные третичные катионы:

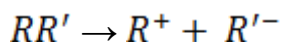


В настоящее время доказано, что центры Льюиса (L) (сильные карбениевые ионы), могут реагировать с нейтральными молекулами с отщеплением гидрид-иона, с последующим образованием карбокатиона:



К самой последней группе относится гетеролитическое расщепление нейтральной молекулы, включая ее разрыв на два противоположно заряженных фрагмента. Следует отметить, что если разрыв происходит с разрушением только ковалентной связи, в таком случае образуются два

свободных радикала, заряд у которых нейтрален. В случае, если один из фрагментов при разрыве захватывает два электрона, образующиеся частицы уже приобретают электрический заряд и составляют электронную пару [24]:



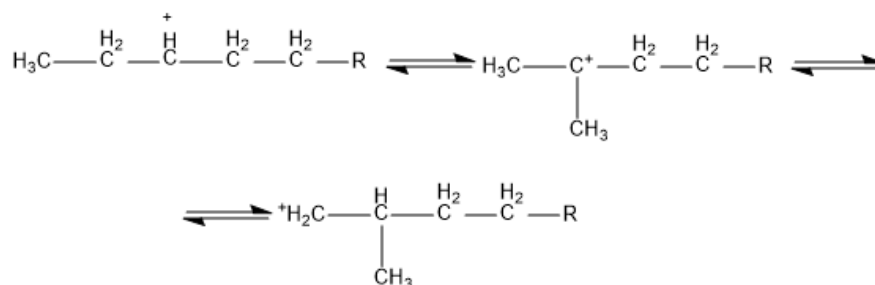
Независимо от того, каким способом был получен карбокатион, после его образования возможны такие превращения, как: изомеризация заряда, скелетная изомеризация, перенос гидрид-иона, перенос алкильной группы и образование-разрыв C-C связей.

Изомеризация заряда карбениевых ионов происходит с помощью передачи водорода вдоль углеводородной цепи. Согласно исследованиям ученых, селективность катализатора обусловлена двумя идущими одновременно процессами. Во-первых – это процесс переноса протона с образованием карбениевого иона, который ведет к цис-транс-изомерии и небольшому сдвигу двойной связи. Во-вторых – сдвиг двойной связи. Данный процесс протекает с образованием двух промежуточных продуктов:

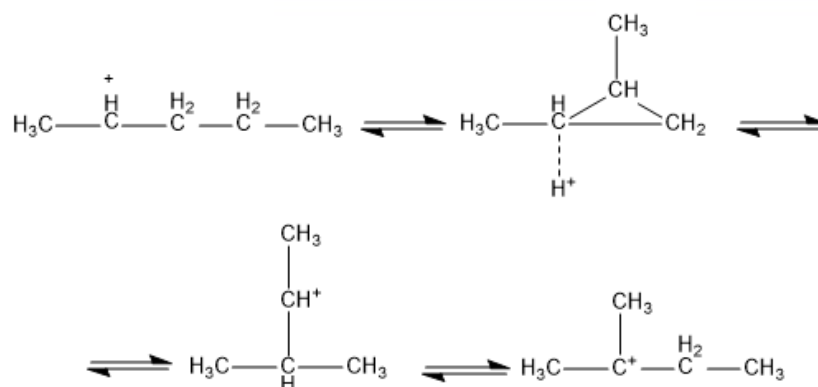


Рисунок 11 – Изомеризация заряда

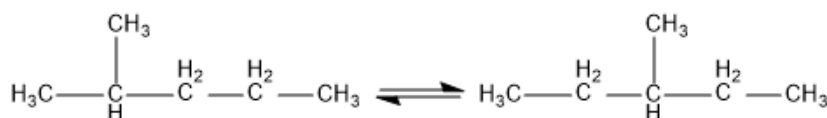
Скелетная изомеризация (в цепи) CH_3 группы приводит к образованию разветвленных карбениевых ионов. Рассмотрим в качестве примера изомеризацию 1-2 гидридный и 1-2 алкильный сдвиги [23]:



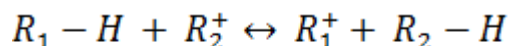
В данный механизм включен первичный карбениевый ион, следовательно реакция протекает через иные интермедиаты. Рассмотрим также механизм образования изо-пентана из н-пентана:



Следующий тип изомеризации – изменение углеродного скелета, имеющий хотя бы один третичный атом углерода, который и изменяет свое положение в молекуле:

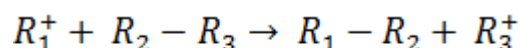


Перенос гидрид-иона:

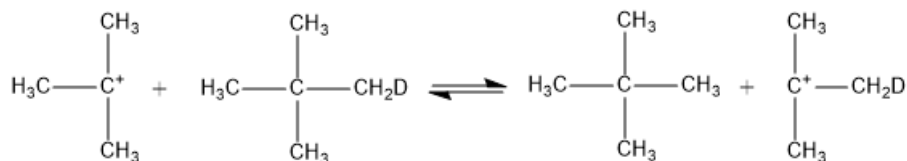


Реакции такого типа обусловлены влиянием цепного процесса после появления первого карбениевого иона на поверхности катализатора. Учеными предполагается, что в реакциях переноса гидрид-иона легко протекает процесс внутренней миграции водорода. При гидридном переносе заряд переходит от одной молекулы к другой, развивая цепную реакцию, что в свою очередь важно для коксообразования и отравления катализатора.

Реакция переноса алкильной группы:

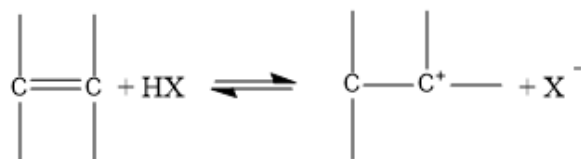


Данные реакции не до конца изучены, но были попытки установить их подлинность:

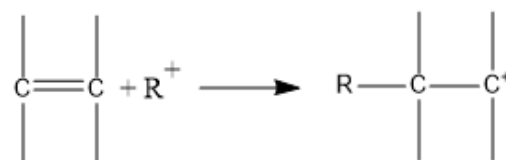


Образование и разрыв связи углерод-углерод. Рассмотрим следующие стадии:

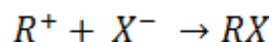
Инициирование:



Развитие цепи:

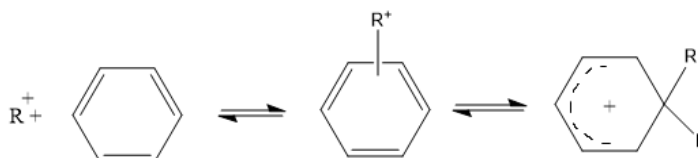


Обрыв:



Такие процессы, как крекинг, отрыв гидрид-иона, скелетная изомеризация и т.п. имеют место только при увеличении разнообразия получаемых продуктов [24].

Связь С-С образуется при алкилировании, рассмотрим на примере алкилирования ароматических углеводородов (протекает при атаке карбениевым ионом π -электронов бензольного кольца):



Полученный ион является σ -комплексом, который отдает протон, оставляя алкилированное ароматическое вещество. На твердом катализаторе

реакция алкилирования по механизму, предполагающему адсорбцию алкилирующего агента на активном центре поверхности катализатора.

Механизмы многих реакций представляют собой сложные многостадийные и разветвленные процессы. Квантово-химическое исследование таких реакций позволяет найти интермедиаты, переходные состояния и соединяющие их реакционные пути на ППЭ. Кроме того, квантовохимический расчет дает энергии, другие термодинамические параметры этих точек ППЭ, высоты активационных барьеров и соотношение энергий элементарных реакций.

1.4 Квантово-химическое моделирование в химической технологии

Молекулярное моделирование, называемое атомистическим моделированием – теоретическое направление в химии, описывающее химические свойства вещества и химические превращения на основе моделей, в которых эти свойства проявляются как следствие взаимодействия и движения частиц субатомного, атомного или молекулярного масштаба. Эти частицы могут быть представлены электронами, ядрами, атомами, группами атомов или молекулами [25].

Одним из важных пунктов молекулярного моделирования является визуализация самих химических систем, которая основана уже на применении современных компьютерных программ и алгоритмов, позволяющие нам увидеть изображения молекул, их структур и молекулярных поверхностей.

В данное время молекулярное моделирование основывается на теоретических подходах и методах, которые позволяют прогнозировать свойства систем в зависимости от взаимодействий и движений составляющих ее частиц:

Квантовая химия – описывает взаимодействие атомов и молекул, их химические превращения методами квантовой механики;

Молекулярная механика – описывает взаимодействие атомов и молекул на основе эмпирических (заданных) классических потенциалов;

Молекулярная динамика – описывает свойства веществ и их химических превращений расчетным путем, отслеживанием и усреднением траекторий движения большого количества молекул и атомов;

Моделирование методом Монте-Карло – описывает свойства веществ, основываясь на генерации и усреднения огромного множества выбранных конфигураций молекул жидкости, раствора или же твердого тела.

Современные квантовохимические методы делятся на три группы: неэмпирические методы (*ab initio*), методы теории функционала плотности (DFT) и полуэмпирические методы.

Неэмпирические методы основаны на решении уравнения Шредингера путем последовательного применения упрощающих приближений, расчетные формулы выводятся дедуктивным путем. Таким путем получают строгие расчетные выражения, для которых можно добиться очень высокого уровня точности, хотя вычислительные затраты для решения этих строгих уравнений также остаются высокими. Уравнение Шредингера [26,27]:

$$\hat{H}\Phi = E\Phi,$$

С помощью таких расчетов получают строгие расчетные выражения, которыми можно получить очень высокий уровень точности. В настоящее время большинство современных вариантов DFT включают формулы, описывающие комбинацию обменных и корреляционных эффектов.

В основе *теории функционала плотности* лежит отказ от использования волновой функции для описания системы и использование для этой цели функции электронной плотности. В результате основным уравнением становится не уравнение Шредингера, а его аналог – уравнения

Кона-Шэма или другие выражения. Выигрышем при этом является высокая вычислительная эффективность при незначительном ухудшении точности. Недостатком DFT является то, что при таком подходе остаются неизвестными точные и строгие формулы, описывающие ряд компонент энергии, что приводит к определенному произволу при выборе расчетных формул. Такие расчетные формулы в DFT принято называть функционалами DFT. Различаются также точность и вычислительная эффективность каждого функционала, причем точность часто зависит от типа рассматриваемой химической системы. Большинство современных вариантов DFT включают формулы, описывающие комбинацию обменных и корреляционных эффектов.

Существует также деление функционалов, которое основано на приближении, используемом для описания электронной энергии. На практике часто используются такие функционалы:

B3LYP – один из распространенных гибридных функционалов общего применения, дающий результаты средней точности на большом классе соединений. Рекомендован как метод для малоизученных молекулярных систем. Хорошо воспроизводит также свойства водородно-связанных систем и координационных соединений.

Можно сделать вывод о том, что область применения DFT очень широка [37], это и органические, неорганические, металлоорганические, координационные и водородно-связанные соединения; молекулярные, кристаллические аморфные, полимерные. Главным преимуществом DFT неэмпирическими методами является значительно более высокая производительность при вполне сопоставимом уровне точности воспроизведения структурных, термодинамических, электронных и спектральных параметров, а также в отсутствие необходимости калибровать атомные параметры для данного типа атомов или данного класса систем, а

также устойчивость результатов при переходе к неизвестным классам соединений.

Однако, системами, которые не рекомендуется рассматривать с помощью DFT, являются, во-первых, слабосвязанные и ван-дер-ваальсовы атомные и молекулярные комплексы, поскольку дисперсионные взаимодействия, лежащие в их основе, не воспроизводятся теорией функционала плотности и могут быть описаны только на основе неэмпирических приближений высокого уровня (методы MP4, CCSD(T), BD). Во-вторых, системы с существенно многодетерминантным характером волновой функции (синглетные бирадикалы, ионные пары) также не могут быть корректно описаны DFT, поскольку в основе уравнений Кона-Шэма лежит однодетерминантное представление волновой функции. В этом случае следует использовать многоконфигурационные неэмпирические методы.

Полуэмпирические методы квантовой химии основанные на описании молекулярных систем на основе волновой функции и уравнения Шредингера. В отличие от неэмпирических методов, рассмотренных нами ранее, решение сложного многоэлектронного уравнения Шредингера достигается за счет замены части величин на числовые параметры, калибруемые по экспериментальным данным.

Решение уравнений в DFT подразумевает использование базисных функций для представления волновой функции молекулы и ее электронной плотности. Выбор базиса (базисного набора) – очень важный этап при квантовохимическом исследовании.



Рисунок 12 – Сравнительная характеристика производительности и точности квантовохимических методов

В наше время различают три типа базисных функций: слейтеровские, гауссовы, а также базисы плоских волн.

Слейтеровские базисные функции – функции, в которых радиальная часть функции является экспонентой или линейной комбинацией экспонент от радиальной переменной.

Гауссовы базисные функции – функции, где радиальная часть функции является гауссовой функцией от расстояния, а угловая часть описывается сферической гармоникой, либо полиномом от декартовых координат [28].

В большинстве случаев гауссовы базисные функции описывают валентные и внутренние оболочки атомов (валентный базис), имеющий низкую точность, поэтому, для повышения точности расчетов, базис дополняют поляризационными функциями. Обозначают их обычно символом типа функции в скобках после названия базиса, причем первая группа букв относится к тяжелым атомам, вторая к атомам H: (d), (d,p), (2d,2p), (3df, 3pd) и т.д. Сегодня использование поляризационных функций является обязательным практически всегда. Расчет в валентном базисе нередко приводит к ошибкам или даже некачественно неправильным результатам.

Например, молекула аммиака является плоской в валентном базисе 6-31G, в то время как базис с поляризационными функциями азота 6-31G(d) правильно воспроизводит пирамидальную структуру этой молекулы.

Еще один тип дополнительной базовой функциональности – это диффузная базисная функция. Диффузными функциями являются обыкновенные гауссовы функции s- и p-типа с очень малой величиной. Их применение является обязательным при расчетах межмолекулярных комплексов, водородно-связанных систем, адсорбции, высоковозбужденных состояний, ридберговских атомов и анионов. Данная функция позволяет описать взаимодействие удаленных между собой молекул. Изучение валентно-связанных систем функций редко приводят к улучшению результатов, а только увеличивает время расчета. Обозначаются диффузионные функции обычно символами + (диффузные функции p-типа на тяжелых атомах), ++ (диффузные функции sp-типа на тяжелых атомах и s-типа на атомах H), например: 6-31+G(d), 6-31++G(2d,2p).

Самые распространенные типы базисных наборов:

STO-3G – валентный базисный набор, каждая орбиталь описывается тремя неконтрактированными гауссовыми функциями. Примитивный базис, которого не достаточно для нормальной точности расчетов.

6-31G – двухэкспоненциальный базисный набор начального уровня, обеспечивающий среднюю точность расчетов. Для улучшения точности, обычно дополняется поляризационными функциями: 6-31G(d), 6-31G(d,p), а также диффузионными функциями: 6-31+G(d), 6-31++G(d,p).

6-311G – трехэкспоненциальный базисный набор, обеспечивающий уже немного большую точность вычислений, нежели 6-31G, также дополняется поляризационными и диффузионными функциями: 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p), 6-311G(3df,3pd), 6-31++G(d,p), 6-311++G(2d,2p), 6-311++G(3df,3pd) [28,29].

На сегодняшний день существует несколько десятков бесплатных и коммерческих квантовохимических программ для расчетов молекул и периодических систем. Рассмотрим некоторые из них.

Gaussian – пожалуй одна из известнейших универсальных программ квантовой химии для расчетов и моделирования. Использует множество известных квантовохимических методов расчета молекул: HF, MP2, MP4, CCSD, BD, G2-G4 и тд, также входят и полуэмпирические методы PM3, PM6, AM1, включая огромный функционал DFT и многие другие. С ее помощью можно рассчитывать молекулярные свойства, включая структуры, энергию, термодинамические характеристики, колебательные частоты, энергии свободных возбуждений, свойства молекул в возбужденных состояниях, влияние среды и т.п.. Для программы Gaussian имеется также конструктор GaussView, который позволяет редактировать молекулярные структуры визуально с последующим запуском программы в диалоговом режиме [25,29].

GAMESS – универсальная квантовохимическая программа для молекулярных расчетов. Количество квантовохимических методов несколько меньше, нежели в Gaussian, например: HF, ROHF, GVB, MP2-MP4, CC, AM1. Возможностей для расчета молекулярных свойств также на порядок ниже, чем в Gaussian, при этом включает геометрическую оптимизацию и расчеты колебательных частот, а также расчет возбужденных состояний. Имеется ряд возможностей для расчетов с помощью комбинированных методов квантовой и молекулярной механики. Однако расчеты методами MP2/MP4 проводятся с профессиональной (высокой) точностью.

NWchem – также является универсальной квантовохимической программой, позволяющей использовать такие методы, как: HF, MP2-MP4, CCSD, DFT, CASSCF. Благодаря этой программе, молекулы могут быть оптимизированы в соответствии с их структурой и расчетами колебательного

спектра, а также термодинамических характеристик. Также, позволяет выполнять расчет молекулярно-динамических расчетов с классическими потенциалами и расчеты периодических неметаллических систем в базисе плоских волн.

HyperChem – программа для расчета квантовохимических и молекулярно-динамических молекул, предназначенная для обучения пользователей квантовой химии. Расчеты можно проводить методами молекулярной механики, полуэмпирическими методами, а также методами DFT, HF, MP2. Включает в себя расчеты при фиксированной геометрии, оптимизацию геометрии, расчет колебательных частот, поиск переходных состояний и т.д. Стоит отметить возможность визуализации ИК спектра и анимации колебаний молекул [25].

В работе [38] Если для оценки колебательных вкладов при адсорбции алканов на кислотных центрах Бренстеда шабазита достаточно хорошо зарекомендовала себя теория функционала плотности с учетом дисперсии, то для достижения химической точности энергий адсорбции потребовался гибридный высокоуровневый (MP2) низкоуровневый (DFT+D) квантово-химический метод. . Наличие рассчитанных точных вкладов тепловой энтальпии и энергии нулевых колебаний обеспечивает доступ к экспериментально полученным (электронным) энергиям адсорбции, которые должны служить ориентирами при тестировании квантово-химических методов.

В работе [39] исследован механизм реакции крекинга пропана на цеолите типа шабазит. Авторы отмечают, что для алканов одного гомологического ряда, внутренняя энергия эквивалентна 200 кДж/моль для H-ZSM-5 (что близко к значениям для других цеолитов). Для короткоцепочечных линейных алканов существует тенденция к снижению

энергии активации от 155 кДж/моль до 105 кДж/моль при увеличении числа атомов углерода от 3 до 6.

Указанные методы широко применяются для расчета электронной структуры молекул, переходных состояний, энтропии, энтальпии веществ, теплоты адсорбции, их связи с энергиями активации. Кроме того, с применением квантово-химических методов моделируют структуры цеолитных материалов, взаимодействия молекул, функциональных групп и активных центров с атомными группировками в каркасе цеолитов, механизмы формирования веществ на поверхности катализаторов, а также используют для оценки влияния структуры цеолита и отношения Si/Al на адсорбционную термодинамику и внутреннюю кинетику реакций с учетом протекания их на кислотных центрах Брэнстеда и Льюиса и др.

2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования является процесс каталитического крекинга вакуумного газойля с участием цеолисодержащих катализаторов.

В работе квантово-химические методы расчета использованы для оптимизации молекулярной геометрии, расчета колебательных частот и термодинамических параметров и поиска переходных состояний реакций и констант скоростей.

Определение констант скоростей реакций выполнено в соответствии с теорией переходного состояния (активированного комплекса), разработанной Эйрингом, Эфансом и Поляни. Целью теории является расчет абсолютных скоростей химических реакций. В основе теории переходного состояния лежит гипотеза о том, что при переходе от реагента к продуктам реакция протекает через энергетический барьер, который отвечает максимуму энергии, с образованием состояния, которое называется переходным состоянием или активированным комплексом. Активированный комплекс – это не промежуточное химическое состояние, а лишь переходное состояние реагирующих частиц в момент соударения, стоит отметить малое время его существования, также соответствует максимуму потенциальной энергии [31, 35].

В стадии переходного состояния не предусматривается разрыв исходных молекул на атомы и последующее образование из них продуктов реакции. Если реакция происходила бы с полным разрывом старых связей, то энергия активации должна была бы быть равна энергии связи наиболее прочной в молекуле.

Рассмотрим изменение потенциальной энергии системы атома А и молекулы ВС на реакции: $A + BC \rightarrow AB + C$, применяя теорию переходного состояния. Для нормального протекания реакции нужно сближение атома А с

молекулой ВС, при их сближении возникает электронное взаимодействие и увеличение потенциальной энергии. Увеличение энергии происходит до возникновения конфигурации А-В-С, чтобы из нее получился АВ + С, или ВС + А [31]. Такая промежуточная конфигурация называется активированным комплексом процесса, которую можно представить в виде схемы:

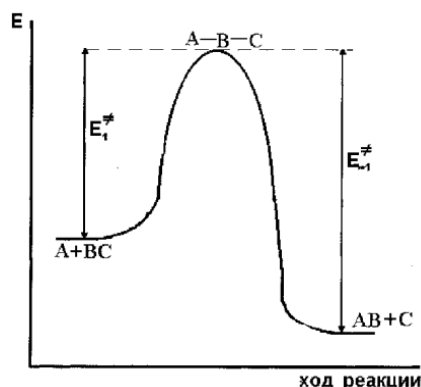
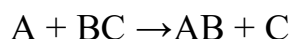


Рисунок 13 – Барьер потенциальной энергии для реакции



(А+ВС) – начальное состояние (реагенты); (А-В-С) – переходное состояние; (АВ+С) – конечное состояние (продукты).

Переходное состояние - это конфигурация атомов, соответствующая переходу от исходных веществ к продуктам в элементарной реакции. Активированное состояние и есть точка максимума на диаграмме, в то время, как изменение потенциальной энергии при его образовании представляет собой энергию активации:

$E_1^‡, E_{-1}^‡$ - энергии активации прямого и обратного процессов соответственно.

$$E_1^‡ - E_{-1}^‡ = \Delta E \text{ или } \Delta H \text{ при } P = \text{const.}$$

Если $E_1^‡ < E_{-1}^‡$, то $\Delta H < 0$ – экзотермическая реакция.

Если $E_1^‡ > E_{-1}^‡$, то $\Delta H > 0$ – эндотермическая реакция.

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса были определены по теории абсолютных скоростей химических реакций (теории переходного состояния).

Энтальпия активации рассчитываются соответственно:

$$\Delta H^{\ddagger} = \Delta H_{298}^0(TS) - \sum \Delta H_{298}^0(R_i),$$

Где $\Delta H_{298}^0(TS)$ – энтальпия переходного состояния;
 $\Delta H_{298}^0(R_i)$ – энтальпия реагентов.

Для расчета предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса использовано выражение:

$$k_0 = \chi \frac{kT}{h} e^{\Delta S_0^{\ddagger}}$$

Где χ – коэффициент прохождения (трансмиссионный коэффициент);
 k – постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К);
 T – температура, К;
 h – постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж/с);
 $\Delta S_0^{\ddagger}$ – энтальпия активации, кДж/моль;
 R – газовая постоянная.

Для расчета энергии активации:

$$E_a = \Delta H^{\ddagger} + nRT$$

Где $\Delta H^{\ddagger}$ – энтальпия активации.

С использованием лицензионного программного продукта G09W было выполнено молекулярное (атомистическое) моделирование, которое базируется на описании свойств химической системы в зависимости от координат составляющих ее частиц. Описание молекулярной системы было выполнено путем задания координат Z-матрицы для реагентов, кислотных центров катализатора, адсорбированных комплектов и продуктов реакции.

4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Данный раздел посвящён оценке коммерческого потенциала и перспективности проводимого исследования, а также определению его возможных альтернатив, планированию научно-исследовательских работ и оценке ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.

Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

Целевой рынок представляет собой сегмент рынка, на котором будет продаваться в будущем разработка. В свою очередь, сегмент рынка – это особым образом выделенная часть рынка, группы потребителей, обладающих определёнными общими признаками.

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определённый товар (услуга).

В качестве критериев сегментирования для данной научной разработки будем использовать следующие критерии: размер компании-заказчика, вид продукции.

Включим в карту сегментирования такие виды продукции, как компьютерные моделирующие системы (КМС) для промышленной подготовки нефти, КМС для нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) и КМС для нефтехимических производств.

В данном случае карта сегментирования будет выглядеть следующим образом (Рисунок 20 20):

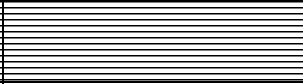
Размер компании	Вид продукции		
	КМС для промысловой подготовки нефти	КМС для НПЗ	КМС для нефтехимических производств
Крупные			
Средние			
Мелкие			

Рисунок 20 – Карта сегментирования рынка услуг по разработке компьютерных моделирующих систем, где:



Анализируя полученную карту сегментирования, можно сделать вывод, что целевой рынок разработки достаточно широк и что наиболее перспективным сегментом являются мелкие НПЗ, эксплуатирующие установки каталитического крекинга.

Анализ конкурентных технических решений

Для того, чтобы как можно успешнее противостоять соперникам на рынке, необходимо на основе анализа конкурирующих разработок внести соответствующие коррективы в научное исследование. Подобный анализ необходимо проводить систематически, так как рынки находятся в постоянном движении и нужно постоянно подстраиваться под новые условия.

Чтобы грамотно оценить преимущества конкурентных продуктов и собственной разработки необходимо составить оценочную карту, в которой

будут наглядно отражены сильные и слабые стороны как конкурентов, так и предлагаемой научной разработки.

На данный момент лидирующими компаниями, предлагающими КМС являются «KBC Advanced Technologies» и «Aspen Tech». В Таблица представлена оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок).

Таблица 6 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _э
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии эффективности							
Повышение производительности труда пользователя	0,10	5	4	3	0,50	0,4	0,3
Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,18	5	3	3	0,90	0,54	0,54
Надёжность	0,05	5	4	3	0,25	0,20	0,15
Простота эксплуатации	0,10	5	3	3	0,50	0,30	0,30
Качество интеллектуального интерфейса	0,09	5	3	3	0,45	0,27	0,27
Экономические критерии оценки эффективности							
Конкурентоспособность продукта	0,07	5	4	3	0,35	0,28	0,21
Уровень проникновения на рынок	0,07	4	5	5	0,28	0,35	0,35
Цена	0,07	5	4	4	0,35	0,28	0,28
Предполагаемый срок эксплуатации	0,08	5	5	5	0,40	0,40	0,40
Послепродажное обслуживание	0,06	5	3	2	0,30	0,18	0,12
Финансирование научной разработки	0,03	4	5	4	0,12	0,15	0,12
Срок выхода на рынок	0,04	5	4	4	0,20	1,16	0,16
Наличие сертификации разработки	0,06	4	5	4	0,24	0,30	0,24
Итого:	1	62	52	46	4,84	3,81	3,44

Условные обозначения: ф – предлагаемая разработка; к₁ – КМС компании «KBC Advanced Technologies»; к₂ – КМС компании «Aspen Tech».

Как можно видеть по представленной оценочной карте, предлагаемая разработка лидирует по таким весовым критериям как «Повышение производительности труда пользователя», «Удобство в эксплуатации», «Качество интеллектуального интерфейса», «Простота эксплуатации» и «Цена».

SWOT-анализ

Далее для определения сильных и слабых сторон предлагаемой разработки, а также возможностей и угроз, которые могут появиться при выведении на рынок, проводится SWOT-анализ, где S – Strengths (сильные стороны), W – Weaknesses (слабые стороны), O – Opportunities (возможности) и T – Threats (угрозы). SWOT представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта для исследования внешней и внутренней среды проекта.

Матрица SWOT-анализа представлена в таблице 7.

Таблица 7 – Матрица SWOT-анализа

Сильные стороны (С)	Слабые стороны (Сл)
1. Экономичность и энергоэффективность технологии. 2. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями. 3. Наличие бюджетного финансирования.	1. Отсутствие у потенциальных потребителей квалифицированных кадров. 2. Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца. 3. Отсутствие инжиниринговой услуги, способной обучить работать в рамках проекта.
Возможности (В)	Угрозы (У)
1. Использование инновационной инфраструктуры НИ ТПУ. 2. Появление дополнительного спроса на новый продукт. 3. Повышение стоимости конкурентных разработок.	1. Появление более эффективных разработок у конкурентов. 2. Развитая конкуренция технологий производства. 3. Введение дополнительных государственных требований к сертификации продукции.

Второй этап анализа состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям

окружающей среды. В соответствии с этим была построена интерактивная матрица проекта, представленная в Таблица 8:

Таблица 8 – Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта				
Возможности проекта		C1	C2	C3
	B1	+	+	+
	B2	+	+	0
	B3	+	+	+
Сильные стороны проекта				
Угрозы проекта		C1	C2	C3
	У1	+	+	0
	У2	+	+	0
	У3	0	+	0
Слабые стороны проекта				
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3
	B1	-	-	+
	B2	-	-	-
	B3	-	-	-
Слабые стороны проекта				
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3
	У1	0	+	-
	У2	-	-	-
	У3	-	-	-

В результате анализа интерактивной матрицы проекта, представленной в таблице 4.3, были определены следующие сильные коррелирующие стороны и возможности: B1C1C2C3; B2C1C2 и B3C1C2C4.

Корреляция сильных сторон и угроз: У1C1C2; У2C1C2 и У3C2.

Корреляция слабых сторон проекта и его возможностей: B1Сл3.

Корреляция слабых сторон и угроз: У1Сл2.

Третьим этапом анализа была составлена итоговая матрица SWOT-анализа, приведённая в Таблица 9.

Таблица 9 – Итоговая матрица SWOT-анализа

	Сильные стороны НИР С1. Экономичность и энергоэффективность технологии. С2. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями. С3. Наличие бюджетного финансирования.	Слабые стороны НИР Сл1. Отсутствие у потенциальных потребителей квалифицированных кадров. Сл2. Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца. Сл3. Отсутствие инжиниринговой услуги.
Возможности В1. Использование инновационной инфраструктуры НИ ТПУ. В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт. В3. Повышение стоимости конкурентных разработок.	1. Повышение эффективности использования разрабатываемого продукта путём постоянных исследований. 2. Выбор грамотной рыночной стратегии по продвижению проектируемого продукта. 3. Сохранение доступной для потребителя цены на проектируемый продукт.	Создание инжиниринговой услуги, способной обучить работать в рамках проекта с использованием всей доступной инфраструктуры.
Угрозы У1. Появление более эффективных разработок у конкурентов. У2. Развитая конкуренция технологий производства. У3. Введение дополнительных государственных требований к сертификации продукции.	1. Следование тенденции к снижению стоимости продукта. 2. Наиболее эффективное использование инфраструктуры и оборудования, доступных для разработки продукта. 3. Анализ цен на продукты конкурентов, результирующий в формирование цены разрабатываемого продукта.	Приобретение наиболее эффективного оборудования для анализа испытуемого образца.

В результате проведения SWOT-анализа установили, что проектируемый продукт обладает рядом достоинств, среди которых основными являются повышенная эффективность, относительно разработок конкурентов, а также низкая цена. Таким образом, в ходе продвижения продукта на рынке необходимо постоянно совершенствовать предлагаемую

разработку путём постоянных вложений в научные исследования, но при этом придерживаться ценовой политики, позволяющей потребителям приобретать продукт по доступной цене. Сохранению относительно низкой цены способствует вовлечение в исследования бюджетных средств.

Слабые же стороны разработки возможно компенсировать только постоянным анализом внешней и внутренней среды, в соответствии с которым и разрабатывать стратегию продвижения продукта на рынке. Сохранение низкой цены на продукт для потребителя является основным, в данном случае, путём зарекомендовать разработку на рынке КМС – низкая цена привлекает потребителя.

Планирование исследовательских работ

В данном разделе подробно рассматривает план проведения этапов и работ, составляющих научное исследование, а также представляется распределения данных работ между исполнителями.

Примерный порядок составления этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведён в Таблица 10.

Таблица 10 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Исполнитель
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Теоретические и экспериментальные исследования	2	Выбор направления исследования	Руководитель, студент
	3	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, студент
	4	Составление литобзора ВКР	Студент
	5	Составление формализованной схемы превращений	Руководитель, студент
	6	Разработка математической модели	Руководитель, студент
Теоретические и экспериментальные исследования	7	Проведение расчётов с использованием разработанной математической модели	Студент
	8	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Студент
Обобщение и оценка	9	Оценка эффективности полученных	Руководитель, студент

результатов		результатов	
	10	Обсуждение результатов	Руководитель, студент
Разработка технической документации и проектирование	11	Оформление пояснительной записки ВКР	Студент
	12	Рецензирование	Руководитель
Защита ВКР	13	Презентация	Студент
	14	Защита ВКР	Студент

Трудоемкость выполнения проекта оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, поскольку зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ожі}$ используется следующая формула:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{minі} + 2t_{maxі}}{5},$$

где $t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы, человеко-дни;

t_{mini} – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, человеко-дни;

$t_{maxі}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, человеко-дни.

Исходя из ожидаемой трудоемкости, определяется продолжительность каждой i -ой работы в рабочих днях T_{pi} , учитывая параллельность выполнения работ разными исполнителями, для последующего определения заработной платы, по следующей формуле:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Чі},$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, рабочие дни;

$t_{ож і}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, человеко-дни;

$Чі$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, человек.

Перевод длительности каждого из этапов работ из рабочих дней в календарные дни используется следующая формула:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}},$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$ – календарный коэффициент.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}},$$

где $T_{\text{кал}}$ – общее количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – общее количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – общее количество праздничных дней в году.

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - (T_{\text{вых}} + T_{\text{пр}})} = \frac{365}{365 - 118} = 1,48$$

Временные показатели проведения научного исследования представлены в Таблица 11.

Таблица 11 – Временные показатели проведения научного исследования

Наименование этапа	Исполнитель	Трудоёмкость работ, человеко-дни			T_{pi} , дни	T_{ki} , дни
		t_{min_i}	t_{max_i}	$t_{ожид_i}$		
Составление и утверждение технического задания	Руководитель	1	5	2,6	2,6	4
Выбор направления исследования	Руководитель	3	5	3,8	3,8	10
	Студент	3	5	3,8	3,8	10
Календарное планирование работ по теме	Руководитель	1	7	3,4	3,4	5
Составление литературного обзора ВКР	Студент	5	15	9	9	13
Составление формализованной схемы превращений	Руководитель	7	21	12,6	12,6	19
	Студент	10	30	18	18	27
Разработка математической модели	Руководитель	30	50	38	38	56

Разработка математической модели	Студент	40	60	48	48	71
Проведение расчётов с использованием разработанной математической модели	Студент	14	30	20,4	20,4	30
Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Студент	10	20	14	14	21
Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель	3	7	4,6	4,6	7
	Студент	2	5	3,2	3,2	5
Обсуждение результатов	Руководитель	3	5	3,8	3,8	6
	Студент	3	5	3,8	3,8	6
Оформление пояснительной записки ВКР	Студент	10	18	13,2	13,2	20
Рецензирование	Руководитель	6	8	6,8	6,8	10
Презентация	Студент	4	7	5,2	5,2	8
Защита ВКР	Студент	1	1	1	1	1
Итого:	Руководитель				96	117
	Студент				140	212

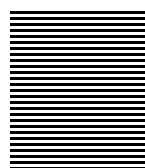
На основе таблицы временных показателей проведения научного исследования был построен календарный план-график проведения НИОКР по теме (Таблица 112). Для удобства месяца в диаграмме были разбиты на декады (10 дней).

Таблица 1 12 – Календарный план-график проведения НИОКР

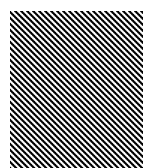
Наименование этапа	Исп.	T_{k_i} кал. дни	Продолжительность работ																							
			Ноябрь			Дек.			Янв.			Фев.			Март			Апрель			Май			Июнь		
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Составление и утверждение технического задания	Р	4																								
Выбор направления исследования	Р	10																								
	С	10																								
Календарное планирование работ по теме	Р	5																								
Составление литературного обзора ВКР	С	13																								
Составление формализованной схемы превращений	Р	19																								
	С	27																								

[illegible]

Условные обозначения:



Руководитель
(Р)



– Студент
(С)

Бюджет научно-технического исследования

При планировании бюджета НТИ должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением. В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям:

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

Расчёт материальных затрат НТИ

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$З_{\text{м}} = (1 + k_{\text{т}}) \cdot \sum_{i=1}^m Ц_i \cdot N_{\text{расх},i},$$

где m – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$N_{\text{расх},i}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования;

$Ц_i$ – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов;

$k_{\text{т}}$ – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы, принимаем равным 0,20.

Сумма и составляющие материальных затрат представлены в Таблица 13.

Таблица 13 – Материальные затраты на реализацию НТИ

Материал	Единица измерения	Количество единиц материала, $N_{расх,i}$			Цена за единицу, $Ц_i$, руб.	Затраты на материалы, $(З_m)$, руб.		
		Исп.1	Исп.2	Исп.3		Исп.1	Исп.2	Исп.3
Тетрадь	Шт.	1	1	1	30	30	30	30
Ручка	Шт.	1	1	1	20	20	20	20
Карандаш	Шт.	2	1	1	10	20	10	10
Картридж для принтера	Шт.	1	1	1	300	300	300	300
Бумага	Кол-во листов	100	96	104	0,5	60	48	52
Электроэнергия	кВт*ч	250	300	280	3,5	875	1050	980
Итого:						1305	1458	1392

Общие материальные затраты составили 1305 руб.

Расчёт затрат на специальное оборудование для научных работ

Затраты, связанные с приобретением специального оборудования, необходимого для проведения работ по теме исследования, приведены в Таблица 14.

Таблица 14 – Расчёт бюджета затрат на приобретение спецоборудования для научных работ

Наименование оборудования	Единица измерения	Количество, $N_{расх,i}$			Цена за единицу, $Ц_i$, тыс.руб.	Затраты на оборудование, $(З_m)$, тыс. руб.		
		Исп.1	Исп.2	Исп.3		Исп.1	Исп.2	Исп.3
ПО MicrosoftOffice	Шт.	1	1	1	2,5	2,5	2,5	2,5
Персональный компьютер	Шт.	1	1	1	60	60	60	60
Итого:						62,5	62,5	62,5

Также необходимо провести расчёт амортизационных отчислений. Расчёт проводится по следующей формуле:

$$З_a = \frac{H_a \cdot З_m}{365} \cdot T = \frac{0,33 \cdot 60\,000}{365} \cdot 248 = 13\,453,$$

где $З_m$ – балансовая стоимость оборудования, руб.;

$H_a = \frac{1}{n} = \frac{1}{3} = 0,33$ – годовая норма амортизации;

T – время в днях, выделенное на выполнение работы (248 дней).

Основная заработная плата исполнителей проекта

В данном разделе приводится расчёт основной заработной платы исполнителей исследования (таблица 15).

Зарботная плата $З_{зп}$ одного работника рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{зп} = З_{осн} + З_{доп},$$

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

$З_{доп}$ – дополнительная заработная плата (12-20 % от $З_{осн}$).

Основная заработная плата ($З_{осн}$) работника рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_p,$$

где T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{дн} = \frac{З_m \cdot M}{F_d},$$

где $З_m$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала раб. дней;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года.

При отпуске в 28 раб. дня – М = 11,2 месяца, 5-дневная рабочая неделя.

При отпуске в 56 раб. дней – М = 10,3 месяца, 6-дневная рабочая неделя.

Должностной оклад работника за месяц рассчитывается по формуле:

$$З_{\text{м}} = З_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}},$$

где $З_{\text{тс}}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3;

$k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок составляет 0,2;

$k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для г. Томска).

Таблица 2 15 – Расчёт основной заработной платы

Исполнитель	$З_{\text{тс}}$, руб	$k_{\text{пр}}$	$k_{\text{д}}$	$k_{\text{р}}$	$З_{\text{м}}$, руб	$З_{\text{дн}}$, руб	$T_{\text{р}}$, раб.дн	$З_{\text{осн}}$, руб
Руководитель	30 000	0,3	0,2	1,3	58 500	2 586	96	248 256
Студент	12 000	0,3	0,2	1,3	23 400	1 175	140	164 500
Итого:								412 756

Дополнительная заработная плата определяется по формуле:

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

где $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной заработной платы, принимаем равным 0,14.

Для руководителя: $З_{\text{доп}} = 248\,256 \cdot 0,14 = 34\,756$ руб.

Для студента: $З_{\text{доп}} = 164\,500 \cdot 0,14 = 23\,030$ руб.

Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Данная статья расходов включает в себя отчисления, установленные нормами законодательства Российской Федерации, в фонд государственного социального страхования (ФСС), пенсионный фонд (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС).

Величина отчислений определяется по формуле:

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

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд ОМС и социальное страхование), равный 0,30.

Для руководителя: $З_{внеб} = 0,30 \cdot (248\,256 + 34\,756) = 84\,850$ руб.

Для студента: $З_{внеб} = 0,30 \cdot (164\,500 + 23\,030) = 56\,259$ руб.

Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д. Величина накладных расходов определяется по формуле:

$$З_{накл} = \sum (1 \div 5)_{статьи} \cdot k_{нр},$$

где $k_{нр} = 0,16$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Итоговая таблица формирования бюджета исследовательского проекта представлена ниже (**Error! Reference source not found.16**):

Таблица 16 – Расчёт бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.			Примечание
	Исп.1	Исп.2	Исп.3	
1. Материальные затраты	1305	1458	1392	Таблица
2. Затраты на специальное оборудование (амортизация)	62500	62500	62500	Пункт

3. Затраты по основной заработной плате	412 756	412 756	412 756	Таблица
4. Затраты по дополнительной заработной плате	57 786	57 786	57 786	Пункт
5. Отчисления во внебюджетные фонды	141 109	141 109	141 109	Пункт
6. Накладные расходы	108 072,96	108 097,44	108 086,88	16% от суммы статей 1÷5
Бюджет НТИ	783 528,96	783 706,44	783 629,88	Сумма статей 1÷6

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

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

Формула для расчёта интегрального показателя финансовой эффективности:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп}i} = \frac{\Phi_{Pi}}{\Phi_{\text{max}}},$$

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

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

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения.

Сравнение происходит между двумя вариантами исполнения разработки: разработка математической модели с использованием

программной среды Delphi и разработка математической модели с использованием среды программирования Python.

Таким образом, $\Phi_{p1} = 710\ 745$ руб. – стоимость разработки математической модели процесса каталитического крекинга нефтяного сырья с использованием ПО Delphi (изначальная разработка). $\Phi_{p2} = 715\ 632$ руб. – стоимость разработки математической модели процесса каталитического крекинга нефтяного сырья с помощью Python.

$\Phi_{p\max} = 800\ 000$ руб. – максимальная стоимость исполнения разработки.

$$I_{\Phi_{\text{фин}p}}^{\text{исп1}} = \frac{724\ 338}{800\ 000} = 0,90;$$

$$I_{\Phi_{\text{фин}p}}^{\text{исп2}} = \frac{729\ 225}{800\ 000} = 0,91.$$

Интегральный показатель ресурсоэффективности вычисляется по следующей формуле:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i,$$

где a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_i – балльная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путём по выбранной шкале оценивания.

Сравнительная оценка характеристик различных разработок представлена в Таблица 17.

Таблица 17 – Сравнительная оценка характеристик различных разработок

Критерии \ Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Исп. 1	Исп. 2	$I_{p-исп.1}$	$I_{p-исп.2}$
1. Способствует росту производительности труда	0,10	5	3	0,50	0,30
2. Удобство в эксплуатации	0,15	5	3	0,75	0,45
3. Энергосбережение	0,15	4	4	0,60	0,60
4. Надежность	0,20	5	3	1	0,60
5. Воспроизводимость	0,25	5	5	1,25	1,25
6. Материалоёмкость	0,15	5	4	0,75	0,6
Итого:	1			4,85	3,8

В представленной Таблица 17 исполнение 1 обозначает использование при разработке математической модели среды программирования Delphi, а исполнение 2 предполагает использование среды программирования Python.

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

$$I_{\text{исп.}i} = \frac{I_{\text{р-исп.}i}}{I_{\text{финр}}},$$

$$I_{\text{исп.1}} = \frac{4,85}{0,89} = 5,45; \quad I_{\text{исп.2}} = \frac{3,80}{0,90} = 4,22.$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта (Таблица 18) и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта ($\mathcal{E}_{\text{ср}}$):

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{исп.1}}}{I_{\text{исп.2}}};$$

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{5,45}{4,22} = 1,29.$$

Таблица 18 – Сравнительная эффективность разработки

№	Показатели	Исполнение 1	Исполнение 2
1.	Интегральный финансовый показатель разработки	0,89	0,90
2.	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,85	3,80
3.	Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки	5,45	4,22

Анализируя результаты сравнения показателей двух разработок, можно сделать вывод, что изначально предлагаемая разработка является более эффективной.

Вывод по экономическому разделу

В данном разделе был выполнен анализ сильных и слабых сторон разработанной математической модели процесса каталитического крекинга нефтяного сырья, выявление возможностей и опасностей для реализации на существующем предприятии, оценили конкурентоспособность разработки в сравнении с уже существующими разработками.

В результате выполненного анализа, можно сделать вывод, что разработка не уступает аналогам, поэтому является пригодной к исполнению.

5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

Целью раздела «Социальная ответственность» является анализ вредных и опасных факторов, которым может быть подвержен работник, прогнозирование потенциально возможных чрезвычайных ситуаций, а также разработка соответствующих мероприятий и описание способов защиты, которые необходимы для профилактики данных ситуаций.

Рабочее место трудящегося должно соответствовать всем представленным в нормативных документах стандартам, то есть быть максимально безопасным для работника и сводить действия различных вредоносных факторов, оказывающих воздействие на здоровье человека, к минимуму.

Экспериментальная часть данной бакалаврской работы выполнялась на персональном компьютере. В ходе её осуществления были использованы разного рода специализированные компьютерные программы, которыми обеспечено отделение химической инженерии. Объектом исследования в данном случае выступал процесс каталитического крекинга нефтяного сырья.

Целью же данной работы являлось определение термодинамических и кинетических закономерностей процесса каталитического крекинга вакуумного газойля.

Для достижения вышеупомянутой цели была выделена рабочая зона. В данном случае рабочая зона представляла собой аудиторию, оснащённую необходимым оборудованием (персональный компьютер), оборудованную системой отопления, кондиционирования воздуха, а также естественным и искусственным освещением. Рабочее место – стационарное.

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Так как основная работа над проектом проводилась за персональным компьютером, то логично предположить, что правовые нормы и рекомендации, предусмотренные законодательством, будут изложены в разделах, посвящённых рабочим местам, где работа проводится сидя.

Основными документами, регламентирующими правила работы компьютером, являются соответствующие пункты трудового кодекса РФ, СанПиН 2.2.2/2.4.2732-10, ТОИ Р-45-084-01, а также ГОСТ 12.0.003-2015.

Соблюдение предписаний, указанных в нормативных документах, перечисленных в предыдущем абзаце, является обязательным, так как игнорирование специфики условий, в которых проводятся работы (работа с персональным компьютером), может привести к ухудшению здоровья сотрудников: частые головные боли, потеря аппетита, болевые ощущения в области шеи и поясницы и т. д.

Согласно 1 разделу в Приложении 7 СанПиН 2.2.2/2.4. 2732-10 процесс моделирования каталитического крекинга нефтяного сырья по виду трудовой деятельности можно отнести к группе В – творческая работа в режиме диалога с ПЭВМ.

Часто ухудшения состояния работника при работе с компьютером связаны с недостаточной, а то и вовсе отсутствующей, эргономикой рабочего пространства, то есть всего того, что связано с организацией рабочего места сотрудника. Данные показатели регламентируются СанПиН 2.2.2/2.4. 2732-10 и ГОСТ 12.0.003-2015.

Помимо эргономики крайне важное положение занимает организация режима работы: максимально возможное время работы за смену не должно превышать 6 часов; должны быть предусмотрены перерывы продолжительностью 10 минут после каждых 45 минут работы;

продолжительность непрерывной работы за компьютером по СанПиН не должна превышать 1 час или 2 часа (по ТОИ).

Таким образом, все требования, касающиеся организации рабочего места и режима работы, представленные в нормативных документах, были соблюдены.

5.2. Производственная безопасность

Производственная безопасность представляет собой систему организационных мероприятий и технических средств, уменьшающих вероятность воздействия на персонал опасных производственных факторов, вредных воздействий технологических процессов, энергии, средств, предметов, условий и режимов труда до приемлемого уровня. Необходимо выявить вредные и опасные производственные факторы, которые могут возникать при разработке и эксплуатации данного прибора.

5.2.1. Анализ потенциально возможных и опасных факторов, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований

Разрабатываемая математическая модель процесса сернокислотного алкилирования изобутана бутиленами подразумевает использование электронной вычислительной машины, а именно программных пакетов. С точки зрения социальной ответственности целесообразно рассмотреть вредные и опасные факторы, которые могут возникнуть при разработке математической модели процесса сернокислотного алкилирования изобутана бутиленами, а также требования по организации рабочего места.

Для выбора факторов использовался ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация». Перечень опасных и

вредных факторов, характерных для проектируемой производственной среды представлен в виде таблицы 19, приведенной ниже.

Таблица 19 – Опасные и вредные факторы при выполнении работ по разработке

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разра- ботка	Изготов- ление	Эксплуа- тация	
1. Отклонение показателей микроклимата от заданных норм	+	+	+	СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений
2. Повышенный уровень шума и вибрации	+	+	+	ГОСТ 12.4.011-89 (ССБТ). Средства защиты работающих. Общие требования и классификация
3. Производственные факторы, связанные с электрическим током	+	+	+	ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов
4. Нервно-психические перегрузки, монотонность трудового процесса		+	+	Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 №197-ФЗ (ред. от 27.12.2018)
5. Производственные факторы, связанные со световой средой	+	+	+	СНиП 23-05-95 Естественное и искусственное освещение
6. Пожаровзрывоопасность	+	+	+	(ГОСТ 12.004-91.ССБТ. «Пожарная безопасность. Общие требования»)

Используя данные таблицы, можно учесть опасные и вредные факторы теоретически могут возникнуть при работе с объектом исследования.

5.2.2. Разработка мероприятий по снижению воздействия потенциально вредных и опасных факторов

При работе с термодинамическими и кинетическими расчетами процесса каталитического крекинга вакуумного газойля в аудитории 133, 2

корпуса ТПУ, основным источником потенциально вредных и опасных производственных факторов (ОВПФ) является персональный компьютер и сама аудитория.

1 Отклонение показателей микроклимата от заданных норм

Для создания и автоматического поддержания в аудитории 133, 2 корпуса ТПУ независимо от наружных условий оптимальных значений температуры, влажности, чистоты и скорости движения воздуха, в холодное время года используется отопление жилых помещений, в теплое время года применяется проветривание воздуха.

Для 133 аудитории , 2 корпуса ТПУ, в таблице представлены оптимальные величины показателей микроклимата для рабочего места пользователя ПК СанПиН 2.2.4.548-96.

Таблица 20 – Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Іб	21-23	20-24	40-60	0,1
Теплый	Іб	22-24	21-25	40-60	0,1

В аудитории проводится ежедневная влажная уборка и систематическое проветривание после каждого часа работы на ЭВМ.

Согласно СанПиН микроклимат аудитории 133, 2 корпуса ТПУ соответствует допустимым нормам.

На предприятии, с целью защиты персонала от неблагоприятных метеорологических факторов, контрольно-измерительные приборы располагают не на оборудовании, а делают их выносными и располагают в

одном месте, которое снабжено навесом, либо крышей, чтобы человек имел возможность работать вне помещения при плохой погоде.

2 Повышенный уровень шума на рабочем месте

При работе с ЭВМ в аудитории 133, 2 корпуса ТПУ характер шума – широкополосный с непрерывным спектром более 1 октавы.

Уровень шума в аудитории 133, 2 корпуса ТПУ не более 80 дБА и соответствует нормам.

На самой же установке алкилирования шум является следствием работы компрессоров и насосов больших мощностей. Продолжительный повышенный уровень шума является причиной возникновения глухоты, а также головных болей, гормонального расстройства и психических заболеваний.

Конструктивными мерами снижения шума являются: противошумные наушники, закрывающие ушную раковину снаружи;

- противошумные вкладыши, перекрывающие наружный слуховой проход или прилегающие к нему;
- противошумные шлемы и каски, костюмы.

3 Производственные факторы, связанные с электрическим током

Для предотвращения поражения электрическим током, где размещаются рабочее место с ЭВМ в аудитории 133, 2 корпуса ТПУ, оборудование оснащено защитным заземлением, занулением. По опасности поражения электрическим током помещение 133, 2 корпуса ТПУ относится к первому классу – помещения без повышенной опасности (сухое, хорошо отапливаемое, помещение с токонепроводящими полами, с температурой 18-20°, с влажностью 40-50%) [46].

Основными непосредственными причинами электротравматизма, являются: непосредственное прикосновение к открытым токоведущим частям и проводам; прикосновения к токоведущим частям, изоляция которых повреждена; прикосновение к металлическим частям оборудования, случайно оказавшихся под напряжением; отсутствие или нарушение защитного заземления; ошибочная подача напряжения.

Производственное оборудование должно быть выполнено так, чтобы исключить накопление зарядов статического электричества в количестве, представляющем опасность для работающего, и исключить возможность пожара и взрыва.

Основные способы и средства электрозащиты: изоляция токоведущих частей, ее испытание и контроль; установка оградительных устройств; предупредительная сигнализация и блокировки; использование знаков безопасности и предупреждающих плакатов; использование малых напряжений; электрическое разделение сетей; защитное заземление; выравнивание потенциалов; зануление; защитное отключение; средства индивидуальной электрозащиты.

4 Производственные факторы, связанные со световой средой

В аудитории 133, 2 корпуса ТПУ имеется совмещенное освещение, естественное (одностороннее боковое) и искусственное (равномерное) освещение.

Основные нормируемые показатели по СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03 представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Нормируемые показатели освещения

Показатель	Значение
Освещённость на поверхности стола	300–500 лк
Освещённость поверхности экрана	не более 300 лк
Яркость светящихся поверхностей, находящихся в поле зрения	не более 200 кд/м ²
Яркость бликов на экране ПЭВМ	не более 40 кд/м ²
Яркость потолка	не более 200 кд/м ²
Яркость светильников в зоне углов излучения от 50 до 90°	не более 200 кд/м ²
Коэффициент запаса (Кз) для осветительных установок общего освещения	1,4
Коэффициент пульсации	не более 5 %

Недостаточная освещенность рабочей зоны на рабочем месте работника развивает утомляемость, что увеличивает вероятность ошибочных действий.

При недостатке на рабочем месте естественного света можно выполнить следующие мероприятия:

- уменьшение времени пребывания работника в данном помещении;
- улучшение условий, создаваемых искусственным освещением;
- анализ степени загрязнения стекол в светопроёмах, их чистка и последующие контрольные измерения;
- косметический ремонт помещения с использованием светлых отделочных материалов.

5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Одним из важнейших факторов в безопасности жизнедеятельности людей является подготовленность к чрезвычайным ситуациям. Чрезвычайная

ситуация – это совокупность таких обстоятельств, которые сопровождаются разрушениями зданий, сооружений, материальных ценностей, поражения и гибелью людей.

Наиболее возможная чрезвычайная ситуация для 133 ауд. 2 корпуса ТПУ – пожары.

Элементы электронных систем в современных компьютерах размещены с довольно высокой плотностью. Расположение в непосредственной близости друг от друга соединительных проводов и коммуникационных кабелей также вызывает опасность. Электрический ток, протекающий по ним, выделяет значительное количество теплоты. В отдельных узлах она повышается 80-100 °С. Это значит, что в соединительных проводах может возникнуть процесс оплавления изоляции или их оголения. Следствием этого становится короткое замыкание, которое сопровождается искрением. А это - недопустимые перегрузки элементов электронных схем. Их перенагревание дает сгорание в виде разбрызгивающихся искр. Чтобы отвести избыточное тепло от компьютера используют системы кондиционирования и вентиляции воздуха. Однако этими системами обеспечивается подача кислорода, который способен быстро распространять огонь, поэтому подобные системы становятся дополнительной пожарной опасностью в машинных залах и других помещениях.

Учитывая всё вышесказанное, аудитория, оснащённая персональными компьютерами, относится к категории пожароопасных «В».

Так как в помещениях, оснащённых электрическими приборами, недопустимо использование воды и пены ввиду опасности повреждения или полного выхода из строя дорогостоящего электронного оборудования, то аудитория должна быть оснащена исправными углекислотными (ОУ-3 – 1 шт.) и порошковыми огнетушителями (ОП-3 – 1 шт.). Документом,

регулирующим положения, касающиеся пожарной безопасности рабочего помещения, выступает ГОСТ 12.4.009-83.

Согласно ФЗ-123, НПБ 104-03 «Проектирование систем оповещения людей о пожаре в зданиях и сооружениях» рабочее помещение также должно быть оборудовано пожарными извещателями, которые в случае возникновения пожара, могут оповестить работников о его появлении. В качестве извещателей могут быть использованы дымовые и фотоэлектрические извещатели, характеризующиеся высокой скоростью и надёжностью срабатывания.

Пожарная безопасность при работе с компьютером предусматривает осторожность при обслуживающих, ремонтных и профилактических работах, так как во время таких работ использование различных смазочных материалов, легковоспламеняющихся жидкостей, прокладок, временных электропроводок крайне опасно, как и проведение пайки и чистки отдельных узлов и деталей. Избежать дополнительной пожарной опасности поможет соблюдение соответствующих мер пожарной профилактики.

Необходимо проводить инструктажи для персонала по пожарной безопасности, обучение использования средств пожаротушения, а также проводить учебные эвакуации.

5.1 Экологическая безопасность

В данном подразделе рассматривается характер воздействия проектируемого решения на окружающую среду. Выявляются предполагаемые источники загрязнения окружающей среды, возникающие в результате реализации предлагаемых в ВКР решений.

На данном рабочем месте выявлен предполагаемый источник загрязнения окружающей среды, а именно воздействие на литосферу в результате образования отходов при поломке предметов вычислительной техники и оргтехники.

Вышедшее из строя ПЭВМ и сопутствующая оргтехника относится к IV классу опасности и подлежит специальной утилизации. Для оказания наименьшего влияния на окружающую среду, необходимо проводить специальную процедуру утилизации ПЭВМ и оргтехники, при которой более 90% отправится на вторичную переработку и менее 10% будут отправлены на свалки. При этом она должна соответствовать процедуре утилизации ГОСТ Р 53692-2009 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Этапы технологического цикла отходов».

В ходе деятельности организация также создает бытовой мусор (канцелярские, пищевые отходы, искусственные источники освещения), который должен быть утилизирован в соответствии с определенным классом опасности или переработан, чтобы не оказывать негативное влияние на состояние литосферы.

5.1.1. Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду

Воздействие установки каталитического крекинга на окружающую среду начинается с момента возведения, продолжается при и после вывода из эксплуатации. На территории расположения установки и за её пределами следует предусматривать возникновение таких негативных влияний, как:

- изъятие земельного участка под строительство и обустройство санитарных зон;
- изменение рельефа местности;
- уничтожение растительности из-за строительства;
- загрязнение атмосферы при необходимости взрывных работ;
- вред популяциям местных животных;
- тепловое загрязнение, влияющее на микроклимат территории;
- изменение условий пользования землей и природными ресурсами на определенной территории;

- химическое воздействие установки – выбросы в водные бассейны, атмосферу и на поверхности почв.

5.1.2. Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду

Экологической безопасности можно достигнуть путем снижения выбросов во время эксплуатации за счет использования улучшенных фильтрационных и очистительных сооружений.

Общие профилактические мероприятия, направленные на сокращение и уменьшение воздействия на окружающую среду: устройство и озеленение площадки; поддержание в полной технической исправности и герметичности резервуаров и емкостей, технологического оборудования и трубопроводов; контроль сварных стыков физическими методами; гидравлическое испытание трубопроводов, резервуаров и оборудования на прочность и герметичность; контролируемый и планируемый слив воды после гидроиспытаний; высокие требования к качеству металла труб; необходимый запас надежности по толщине стенки труб.

Общие технологические мероприятия, направленные на сокращение и уменьшение воздействия на окружающую среду: покрытие оборудования и трубопроводов антикоррозионной изоляцией; защита оборудования от атмосферной коррозии; система постоянного контроля регламентированных значений технологических параметров, автоматическое регулирование и система ПАЗ при отклонении от заданных параметров для предупреждения аварийных ситуаций.

1. Основные мероприятия по охране атмосферного воздуха. С целью снижения неорганизованных выбросов вредных веществ в атмосферу через неплотности аппаратов, арматуры, фланцевых соединений, уплотнений предусмотрены следующие мероприятия:

- применение герметичных аппаратов и трубопроводов под давлением;
- применение технологического оборудования и запорно-регулирующей арматуры в соответствии с рабочими параметрами процесса и коррозионной активностью среды;
- предусмотрена система предохранительных клапанов для защиты аппаратов и трубопроводов от превышения давления;
- сбор утечек от насосов технологического оборудования предусмотрен в емкости закрытой дренажной системы опасных стоков;
- непрерывный контроль загазованности в местах максимально возможных выделений углеводородов;
- периодический контроль максимально разовой ПДК не реже 1 раза в квартал (для веществ III, IV классов опасности), не реже 1 раза в месяц (для веществ II класса опасности).

2. Основные мероприятия по защите поверхностных вод. Для защиты поверхностных вод предусмотрены следующие мероприятия:

- открытая дренажная система поверхностных стоков;
- открытая дренажная система опасных стоков;
- закрытая дренажная система;
- установка запорной секционирующей арматуры для локализации аварийных разливов нефтепродуктов в случае разгерметизации оборудования и трубопроводов.

3. Основные мероприятия по охране почв. Для защиты почв при эксплуатации месторождения предусмотрены следующие мероприятия:

- выполнение строительных работ исключительно в пределах монтажной площадки;

- организация площадок для сбора и хранения отходов производства и потребления;
- сдача отходов производства и потребления осуществляется в специализированную организацию;
- устройство ограждений вокруг технологических резервуаров.

6 Пожаровзрывоопасность

Одним из важнейших факторов в безопасности жизнедеятельности людей является подготовленность к чрезвычайным ситуациям. Чрезвычайная ситуация – это совокупность таких обстоятельств, которые сопровождаются разрушениями зданий, сооружений, материальных ценностей, поражения и гибелью людей.

Наиболее возможная чрезвычайная ситуация для 133 ауд. 2 корпуса ТПУ – пожары.

Элементы электронных систем в современных компьютерах размещены с довольно высокой плотностью. Расположение в непосредственной близости друг от друга соединительных проводов и коммуникационных кабелей также вызывает опасность. Электрический ток, протекающий по ним, выделяет значительное количество теплоты. В отдельных узлах она повышается 80-100 °С. Это значит, что в соединительных проводах может возникнуть процесс оплавления изоляции или их оголения. Следствием этого становится короткое замыкание, которое сопровождается искрением. А это - недопустимые перегрузки элементов электронных схем. Их перенагревание дает сгорание в виде разбрызгивающихся искр. Чтобы отвести избыточное тепло от компьютера используют системы кондиционирования и вентиляции воздуха. Однако этими системами обеспечивается подача кислорода, который способен быстро распространять огонь, поэтому подобные системы становятся

дополнительной пожарной опасностью в машинных залах и других помещениях.

Учитывая всё вышесказанное, аудитория, оснащённая персональными компьютерами, относится к категории пожароопасных «В».

Так как в помещениях, оснащённых электрическими приборами, недопустимо использование воды и пены ввиду опасности повреждения или полного выхода из строя дорогостоящего электронного оборудования, то аудитория должна быть оснащена исправными углекислотными (ОУ-3 – 1 шт.) и порошковыми огнетушителями (ОП-3 – 1 шт.). Документом, регулирующим положения, касающиеся пожарной безопасности рабочего помещения, выступает ГОСТ 12.4.009-83.

Согласно ФЗ-123, НПБ 104-03 «Проектирование систем оповещения людей о пожаре в зданиях и сооружениях» рабочее помещение также должно быть оборудовано пожарными извещателями, которые в случае возникновения пожара, могут оповестить работников о его появлении. В качестве извещателей могут быть использованы дымовые и фотоэлектрические извещатели, характеризующиеся высокой скоростью и надёжностью срабатывания.

Пожарная безопасность при работе с компьютером предусматривает осторожность при обслуживающих, ремонтных и профилактических работах, так как во время таких работ использование различных смазочных материалов, легковоспламеняющихся жидкостей, прокладок, временных электропроводок крайне опасно, как и проведение пайки и чистки отдельных узлов и деталей. Избежать дополнительной пожарной опасности поможет соблюдение соответствующих мер пожарной профилактики. Необходимо проводить инструктажи для персонала по пожарной безопасности, обучение использования средств пожаротушения, а также проводить учебные эвакуации.

Выводы по разделу социальная ответственность

В данном разделе ВКР в данном разделе рассмотрели потенциально опасные и вредные производственные факторы на рабочем месте. В разделе проработана нормативная база основанная, на материалах по охране труда и окружающей среды, а также безопасности в чрезвычайных ситуациях. Проанализировав данные можно сделать вывод, что рабочее место соответствует всем требованиям, представленным в нормативных документах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были изучены современные технологии каталитического крекинга, обеспечивающие производство бензина, легких олефинов или легкого газойля.

Изучен механизм каталитического крекинга углеводородов различных классов и строение льюисовских и бренстедовских кислотных центров. Термодинамические параметры реакций каталитического крекинга изучены на примере реакций с участием и без участия катализатора с использованием методов молекулярного моделирования, а именно квантовой химии.

Сравнения расчетных результатов, полученных с использованием различных функционалов и базисов (B3LYP и ω B97X-D, 6-31-G, 6-31-G+, cc-PVDZ и 6-31-G(d, p)) показали, что средняя погрешность по изменению энергии Гиббса, энтальпии и энтропии реакции значительно ниже при использовании функционала ω B97X-D, учитывающего дисперсионные взаимодействия и базиса 6-31-G(d, p) (11,5 кДж/моль). Кроме того, полученные величины теплот адсорбции при крекинге гексана близки к экспериментальным значениям (погрешность 8 кДж/моль).

Установлено, что изобарно-изотермический потенциал снижается при увеличении длины молекулы с C_6 до C_{24} с $-30,73$ до $-44,26$ в реакция крекинга без участия катализатора. Термодинамическая вероятность крекинга гексана ($-30,73$ к Дж/моль) выше, чем крекинга гексена ($-17,76$ кДж/моль) при прочих равных условиях.

Далее структуры кислотных центров Льюиса и Бренстеда были воспроизведены и оптимизирована молекулярная геометрия реагентов и продуктов реакций с использованием специализированной программы Gaussian 09W. Определены термодинамические параметры реакций каталитического крекинга, включая стадии адсорбции углеводородов на кислотных центрах. Теплота адсорбции при крекинге олефинов и алканов

увеличивается при увеличении числа атомов углерода в молекуле, что соответствует теоретическим данным.

Определены константы адсорбционного равновесия (0,987–0,993) для стадии адсорбции углеводородов на кислотных участках, установлено, что константы адсорбции для гексана уменьшаются с увеличением температуры реакции, что соответствует экзотермическим процессам.

Выполнен поиск переходных состояний реакций с участием кислотных центров, определены предэкспоненциальный множитель и энергии активации реакций каталитического крекинга углеводородов в соответствии с теорией переходного состояния. Определено, что хотя изменение энергии Гиббса реакции без участия кислотного центра катализатора при крекинге гексана выше, чем при крекинге гексана, полученные результаты с участием катализатора показали, что энергия активации при крекинге гексана ниже. Таким образом, самая низкая энергия активации и самая высокая реакционная способность получены при крекинге гексана, что указывает на то, что образование карбкатиона из олефина более энергетически выгодно. Большее значение энергии активации наблюдается при крекинге гексана. Высокие энергии активации, полученные при крекинге гексана могут на то, что они крекируются по механизму протолитического крекинга, в то время как олефин 1-октен будет крекироваться за счет β -расщепления

Полученные результаты согласуются с закономерностями процесса и экспериментальной реакционной способностью углеводородов в реакциях крекинга с участием кислотных катализаторов. Исследование будет продолжено для реакций с участием других углеводородов. Результаты работы будут использованы при создании математической модели гетерогенного процесса на основе уравнений Лэнгмюра-Хиншельвуда.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moustafa T.M., Froment G.F. Kinetic modeling of coke formation and deactivation in the catalytic cracking of vacuum gas oil // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2003. – Vol. 42 (1). P. 14 – 25. DOI: 10.1021/ie0204538
2. Экономика: [Электронный ресурс] // Интерфакс. URL: <https://www.interfax.ru/business/819447>. (Дата обращения: 05.04.2022).
3. Каталитический паровой крекинг гудрона в присутствии дисперсных катализаторов на основе различных металлов [Электронный ресурс] / Г. А. Соснин [и др.] // *Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. Инжиниринг георесурсов / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ)*. — 2018 . — Т. 329, № 12 . — [С. 145-154] . — Заглавие с титульного листа. — [Библиогр.: с. 150-151(42 назв.)]. — Свободный доступ из сети Интернет.. — ISSN 2413-1830 .
4. Corma A., Corresa E., Mathieu Y., Sauvanaud L., Al-Bogami S., AlGhrami M. S., Bourane A. Crude oil to chemicals: Light olefins from crude oil // *Catalysis Science & Technology*. 2017. № 7. P. 12–46.
5. Wang, G. Study of Optimal Reaction Conditions and a Modified Residue Catalytic Cracking Process for Maximizing Liquid Products [Text] / G. Wang, X. Lan, Ch. Xu, J. Gao // *Ind. Eng. Chem. Res.* №48, 2009. P. 3308-3316.
6. Основные процессы и аппараты химической технологии. Дытнерский Ю.И. 1991.
7. *Palos R., Rodríguez E., Gutiérrez A., Bilbao J., Arandes J.* (2022) Kinetic modeling for the catalytic cracking of tires pyrolysis oil, *Fuel*, 309, 122055.
8. *Rodríguez E., Palos R., Gutiérrez A., Arandes J., Bilbao J.* (2020) Scrap tires pyrolysis oil as a co-feeding stream on the catalytic cracking of vacuum gasoil under fluid catalytic cracking conditions, *Waste Manage*, 105, 18-26

9. *Eschenbacher A., Varghese R.J., Abbas-Abadi M.S., Van Geem K.M.* (2022) Maximizing light olefins and aromatics as high value base chemicals via single step catalytic conversion of plastic waste, *Chem. Eng. J.* 428, 13.
10. *Heracleous E., Iliopoulou E.F., Drakaki K., Papapetrou M.C., Iatridis D.K., Lappas A.A.* (2020) Upgrading of biomass-derived liquids in a biorefinery context: Hydroisomerization and fluid catalytic cracking of heavy naphtha on bench and pilot scale, *Catalysis Today*.
11. *Stratiev D.S., Shishkova I.K., Ivanov M., Dinkov R., Georgiev B., Argirov G., Atanassova V., Vassilev P., Atanassov K.T., Yordanov D., Popov A., Padovani A., Hartmann U., Nenov S.I.* (2021) Catalytic Cracking of Diverse Vacuum Residue Hydrocracking Gas Oils, *Chemical Engineering & Technology*, 44(4).
12. *Talmadge M., Kinchin C., Li Chum H., de Rezende Pinho A., Biddy M., de Almeida M.B., Carlos Casavechia L.* (2021) Techno-economic analysis for co-processing fast pyrolysis liquid with vacuum gasoil in FCC units for second-generation biofuel production, *Fuel*, 293, 119960.
13. *Palos R., Gutiérrez A., Vela F.J., Olazar M., Arandes J.M., Bilbao J.* (2021) Waste Refinery: The Valorization of Waste Plastics and End-of-Life Tires in Refinery Units. A Review, *Energy & Fuels*, 35, 3529-3557.
14. *Grauke R., Schunk S.A., Hanf S., Kelkar C.P., Köpke D., Finger K.E., Wodarz S., Paul M., Friese K.* (2021) Maximizing olefin yields: Fluid catalytic cracking as conversion technology for pyrolysis-oils from plastic waste, *Deutsche Wissens. Gesell. für Erdoel, Erdgas und Kohle EV*, 61-67.
15. *Knaus F., Pazos Costa A., Büchele M., Lutz H., Reichhold A., Tesch W.* (2021) Plastic to Petrochemicals – Recycling of Pyrolyzed Municipal Plastic Waste by FCC Co-Processing, *Chemical Recycling – Beyond Thermal Use of Plastic and other Waste*.

16. Потехин, В. М., Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учебник. – 3-е изд., испр. и доп. / В. М. Потехин, В. В. Потехин. – СПб.: Лань, 2014. – 896 с.
17. Глебова Е.В., Глебов Л.С., Сажина Н.Н. Основы ресурсо-энергосберегающих технологий углеводородного сырья. Изд. 2-е, исправленное и дополненное. - М.: ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2005. – 184 с.
18. Нгуен Нгок Куи. Способы переработки нефти и продукты переработки нефти / Нгуен Нгок Куи, Хуинь Бао Суиен, Фан Вьет Линь; науч. рук. Г. В. Кашкан // Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов сборник докладов VII Всероссийской научно-практической конференции, Томск, 23-25 апреля 2014 г.: в 3 т.: / Ассоциация иностранных студентов в России (АИС); Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Институт международного образования и языковой коммуникации (ИМОЯК) . — 2014 . — Т. 2 . — [С. 266-272] .
19. Scherzer, J. Ion-exchanged ultrastable Y zeolites. 3. Gas oil cracking over rare earth-exchanged ultrastable Y zeolites / J. Scherzer, R. E. Ritter // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development – 1978. – Vol. 17, № 3. – P. 219–223.
20. Vogt, E. T. C. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis / E. T. C. Vogt, B. M. Weckhuysen // Chemical Society Reviews – 2015. – № 44. – P. 7342–7370.
21. Восьмериков А.А. Закономерности формирования активных центров Zn-содержащих цеолитных катализаторов и их роль в процессе превращения легких углеводородов: дис. ... канд. хим. наук: 1.4.12 / Восьмериков Антон Александрович. – Томск, 2021. - 23

22. Bautista, P. M. Alkylation's of aniline with methanol over $\text{AlPO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts / P. M. Bautista, J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. M. Marinas // *Appl. Catal. A: General*. – 1998. – V.166. – P. 39-45.
23. Bautista, P. M. Anion treatment catalysts. 4. Catalytic performance in the alkylation of phenol with methanol / P. M. Bautista, J. M. Campelo, A. G. D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, J. A. Navio, M. Macias // *Appl. Catal. A Gen.* – 1993. – V. 99. – P. 161–173.
24. Бобкова Т.В. Превращения углеводородов в присутствии азотистых соединений различных классов в процессе каталитического крекинга: автореф. дис.... канд. хим. наук: / Бобкова Татьяна Викторовна. – Омск, 2019. – 109.
25. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1985, 280с.
26. Szymansky, H. A. Infrared spectra of water sorbed on synthetic zeolites / H. A. Szymansky, D. N. Stamires, G. R. Lynch // *Opt. Soc. Amer.* – 1960. – V. 50. – P. 1323–1328.
27. Rabo, J. A. Molecular sieve catalysis in hydrocarbon reactions / J. A. Rabo, P. E. Pickert, D. N. Stamires, J.E. Boyle. // *Act. Deux. Congr. Int.Catalyse*. – 1960. – V. 2. – P. 2055–2075.
28. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1985, 280с.
29. Szymansky, H. A. Infrared spectra of water sorbed on synthetic zeolites / H. A. Szymansky, D. N. Stamires, G. R. Lynch // *Opt. Soc. Amer.* – 1960. – V. 50. – P. 1323–1328.
30. Rabo, J. A. Molecular sieve catalysis in hydrocarbon reactions / J. A. Rabo, P. E. Pickert, D. N. Stamires, J.E. Boyle. // *Act. Deux. Congr. Int.Catalyse*. – 1960. – V. 2. – P. 2055–2075.

31. Hatada, K. Infrared spectroscopy study of ZSM-5 zeolites / K. Hatada, Y. Ono, Y. Ushiki // J. Phys. Chem. – 1979. – V. 117. – P. 37–42.
32. Коваль, Л. М. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов / Л. М. Коваль, Л. Л. Коробицына, А. В. Восмерилов // Томск: Том. гос. ун-т, 2001. – 50 с. 20.
33. Величина, Л. М. Синтез, физико-химические и каталитические свойства СВК-цеолитов / Л. М. Величина, Л. Л. Коробицына, А. В. Восмерилов, В. И. Радомирская // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81. – №10. – С. 1814- 1819.
34. Казанский, В. Б. Теория брэнстедовской кислотности кристаллических и аморфных алюмосиликатов: кластерные квантово-химические модели и ИК спектры / В. Б. Казанский // Кинетика и катализ. – 1982. – Т. 23. – № 6. – С. 1334–1348.
35. Липин, П.В. Исследование превращений индивидуальных углеводородов и углеводородных смесей на бицеолитных катализаторах глубокого каталитического крекинга: дис.... канд. хим. наук: 05.17.07 / Липин Петр Владимирович. – Омск, 2012. – 142 с.
36. A.Corma F.J.Ortega Influence of adsorption parameters on catalytic cracking and catalyst decay, Journal of Catalysis Volume 233, Issue 2, 25 July 2005, Pages 257-265.
37. Игнатов С.К. Квантовохимическое моделирование атомно-молекулярных процессов. Учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, 2019. – 94 с.
38. Eder, F.; Lercher, J. Alkane Sorption in Molecular Sieves: The Contribution of Ordering, intermolecular Interactions, and Sorption on Bronsted Acid Sites. Zeolites 1997, 18, 75–81.

39. Bucko, T. Monomolecular cracking of propane over acidic chabazite: An ab initio molecular dynamics and transition path sampling study / T. Bucko, L. Benco, J. Hafner // *Journal of catalysis*. – 2011. – Vol.279. – P.220–228.
40. Ding, Xuefei, Houyu Zhu, Hao Ren, Dongyuan Liu, Zehua Yu, Naiyou Shi and Wenyue Guo. “Adsorption and dehydrogenation of C₂-C_{6n}-alkanes over a Pt catalyst: a theoretical study on the size effects of alkane molecules and Pt substrates.” *Physical chemistry chemical physics : PCCP* (2020): n. pag.
41. Sa, Y. Study of 13-lump kinetic model for residual catalytic cracking / Y. Sa, X. Liang, X. Chen, J. Liu // *Petrochem. Eng. Cor.* – 1995. – Vol. 145. – P. 152.
42. Zimmerman, Paul M., Martin Head-Gordon and Alexis T. Bell. “Selection and Validation of Charge and Lennard-Jones Parameters for QM/MM Simulations of Hydrocarbon Interactions with Zeolites.” *Journal of chemical theory and computation* 7 6 (2011): 1695-703 .
43. Bhan, Aditya, Yogesh V. Joshi, W. Nicholas Delgass and Kendall T. Thomson. “DFT Investigation of alkoxide formation from olefins in H-ZSM-5.” *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003): 10476-10487.
44. Haag, W. O. Catalysis by Zeolites - Science and Technology. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 84, 1375-1395.
45. Tranca, Diana C., Niels Hansen, Joseph A. Swisher, Berend Smit and Frerich J. Keil. “Combined Density Functional Theory and Monte Carlo Analysis of Monomolecular Cracking of Light Alkanes Over H-ZSM-5.” *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012): 23408-23417.
46. Правила устройства электроустановок (ПУЭ) . Раздел 3. Защита и автоматика. Глава 3.2. Релейная защита (Издание шестое) , утв. Прик. Минэнерго России от 08.07.2002 №204. "Сфера", М. 2002