

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

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

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Термодинамический анализ реакций превращения серо- и азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива

УДК 665.753.4:665.658.26

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2KM71	Кислицкая Екатерина Романовна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ	Кривцова Надежда Игоревна	к.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

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

По разделу «Социальная ответственность»

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

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ	Самборская М.А.	к.т.н.		

Томск – 2019 г.

Запланированные результаты обучения по программе

Код	Результат обучения	Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон
Общие по направлению подготовки (специальности)		
P1	Применять глубокие математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в области энерго- и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии	Требования ФГОС ВО (ОК-1, ОК-2, ОК-3), СУОС ТПУ (УК-1, УК-2), <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: Профессиональный стандарт 40.011- Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским работам. Профессиональный стандарт 19.012 – «Специалист по оперативно-диспетчерскому управлению
P2	Станвить и решать инновационные задачи производственного анализа и проектирования, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии с учетом минимизации антропогенного воздействия на окружающую среду.	Требования ФГОС ВО (ОПК-4, ОПК-5), СУОС ТПУ (УК-2, УК-6) <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: Профессиональный стандарт 40.011- Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским работам. Профессиональный стандарт 19.012 – «Специалист по оперативно-диспетчерскому управлению нефтегазовой отрасли»
P3	Разрабатывать и проектировать новые технологические процессы на основе математического моделирования, проектировать и использовать энерго- и ресурсосберегающее оборудование химической технологии, нефтехимии и биотехнологии	Требования ФГОС ВО (ОПК-2, ОПК-3, ПК-2, ПК-14), СУОС ТПУ (УК-2, УК-3, УК-5, УК-6) <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: Профессиональный стандарт 40.011- Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским работам. Профессиональный стандарт 19.002 – «Специалист по химической переработке нефти и газа».
P4	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области разработки и оптимизации технологических процессов и систем с позиций энерго- и ресурсосбережения	Требования ФГОС ВО (ОПК-1, ОПК-3, ПК-5), СУОС ТПУ (УК-1, УК-6), <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: Профессиональный стандарт 40.011- Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским работам. Профессиональный стандарт 19.002 – «Специалист по химической переработке нефти и газа».

P5	Внедрять и эксплуатировать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.	Требования ФГОС ВО (ОК-2, ОПК-2, ОПК-3, ПК-5), СУОС ТПУ (УК-5, УК-6), <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: Профессиональный стандарт 19.002 - Специалист по химической переработке нефти и газа Профессиональный стандарт 19.0024 – «Специалист по контролю качества нефти и нефтепродуктов»
P6	Демонстрировать глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов инновационной профессиональной деятельности, заниматься педагогической деятельностью в сфере профессионального образования.	Требования ФГОС ВО(ОК-1, ОК-3), СУОС ТПУ (УК-4, УК-5), <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: Профессиональный стандарт 01.004 – «Педагог профессионального обучения, профессионального образования и дополнительного профессионального образования»
Профиль «Инжиниринг нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производств»		
P7	Формулировать, разрабатывать и реализовывать методы решения научно-исследовательских задач, в области ресурсоэффективности и инжиниринга нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производств представлять и защищать результаты	Требования ФГОС ВО (ОПК -3, ПК-1, ПК-2, ПК-3, ПК-4, ПК-5, ПК-6, ПК-7, ПК-8, ПК-9, ПК-10, ПК-11, ПК-12, ПК-13, ПК-14, ПК-15, ПК-16, ПК-17), СУОС ТПУ (УК-1, УК-2, УК-3), , <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: 40.011- «Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским работам», 19.002 – «Специалист по химической переработке нефти и газа».
P8	Проводить все стадии проектирования с использованием методов математического моделирования, коммерческих симуляторов и пакетов прикладных программ, в области ресурсоэффективности и инжиниринга нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производств	Требования ФГОС ВО (ПК-18, ПК-19, ПК-20, ПК-21, ПК-22, ПК-23), СУОС ТПУ (УК-1, УК-2), , <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: 40.011- «Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским работам», 19.002 - «Специалист по химической переработке нефти и газа».
P9	Разрабатывать учебно-методическую документацию, ставить новые лабораторные работы, проводить практические занятия по теме, ресурсоэффективности и инжиниринга нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производств	Требования ФГОС ВО (ПК-25, ПК-26), СУОС ТПУ (УК-4, УК-5), , <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: 01.004 - «Педагог профессионального обучения, профессионального образования и дополнительного профессионального образования»

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

Школа Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки (специальность) 18.04.02. «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» (Инжиниринг нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производств)
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
_____ Самборская М.А.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерская диссертация

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

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ71	Кислицкая Екатерина Романовна

Тема работы:

Термодинамический анализ реакций превращения серо- и азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива

Утверждена приказом директора (дата, номер)	от 13.02.19 г. №1132/с
---	-------------------------------

Срок сдачи студентом выполненной работы:	21.05.19 г.
--	--------------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Литературные данные о процессе гидроочистки дизельного топлива и протекающих реакциях</p>
---	--

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Введение. Основные типы сернистых и азотистых соединений, входящих в состав дизельного топлива. Процесс гидроочистки дизельного топлива: принципиальная технологическая схема установки; влияние технологических параметров на процесс гидроочистки; катализаторы процесса гидроочистки; химизм процесса гидроочистки дизельного топлива.</p> <p>Экспериментальная часть: объект и методы исследования; расчет термодинамических параметров реакций превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива; расчет термодинамических параметров реакций превращения азотосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива; сравнительный анализ влияния положения метильного радикала в молекуле на разрыв связи C-S и C-N в молекуле бензотиофена и индола.</p>
<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>-</p>
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Креницына З.В., отделение социально-гуманитарных наук, доцент, к.т.н.</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Сотникова А.А., отделение общетехнических дисциплин, ассистент</p>
<p>Иностранный язык</p>	<p>Макаровских А.В., отделение иностранных языков, старший преподаватель</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	
<p>Литературный обзор</p>	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	14.01.19 г.
---	--------------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Кривцова Н.И.	к.т.н.		14.01.19 г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ71	Кислицкая Е.Р.		14.01.19 г.

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

Студенту:

Группа	ФИО
2KM71	Кислицкая Екатерина Романовна

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

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Бюджет затрат НТИ составляет 214077 рублей
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Нормы и нормативы расходования ресурсов
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Учтены отчисления во внебюджетные фонды

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	Научное исследование является достаточно конкурентоспособным на рынке
2. Разработка устава научно-технического проекта	Разработан устав научно-технического проекта
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	Разработан календарный план-график проведения научного исследования
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	Разработано конкурентоспособное исследование, отвечающее требованиям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. «Портрет» потребителя результатов НТИ
2. Сегментирование рынка
3. Оценка конкурентоспособности технических решений
4. Диаграмма FAST
5. Матрица SWOT
6. График проведения и бюджет НТИ
7. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ
8. Потенциальные риски

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

Задание выдал консультант:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2KM71	Кислицкая Екатерина Романовна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ71	Кислицкая Екатерина Романовна

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

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования	Объектом исследования является методика изучения процесса гидроочистки дизельного топлива с помощью квантово-химические методов расчета на программном комплексе Gaussian. Рабочая зона – компьютерный класс. Область применения – предприятия нефтепереработки, научные институты, проектные организации.
--	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Производственная безопасность	Вредные факторы: -Микроклимат -Освещение -Напряженность -Система вентиляции -Электромагнитное излучение Опасные факторы: - Поражение электрическим током -Возникновение пожара
2. Экологическая безопасность:	Выбрасывание переработанной компьютерной техники ведет к загрязнению почвы, а при соединении с некоторыми веществами, под воздействием тепла и водной коррозии некоторые составляющие компьютеров превращаются в токсичные вещества, которые загрязняют почву и атмосферу.
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	Причиной чрезвычайной ситуации может быть вовремя потушенный очаг возгорания или же перегрев компьютерной техники, в результате чего устройство начинает тлеть и выделять вредные вещества, что может привести к отравлению.
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:	При выполнении научно-исследовательской работы необходимо следовать требованиям СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 - Гигиенические требования к персональным электронно - вычислительным машинам и организации работы.

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ООД	Сотникова Анна Александровна	-		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ71	Кислицкая Екатерина Романовна		

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 102 стр., 5 рис., 25 табл., 35 источников литературы.

Ключевые слова: гидроочистка, дизельное топливо, серосодержащие соединения, азотсодержащие соединения, термодинамические параметры, квантово - химические методы расчета.

Объектом данного исследования является процесс гидроочистки.

Цель работы – расчет и анализ термодинамических параметров реакций превращения сернистых и азотистых соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива с помощью квантово-химических методов расчета.

Был изучен процесс гидроочистки, а также рассчитаны и проанализированы термодинамические параметры реакций гидрирования с типичными соединениями серо- и азотсодержащих соединений для процесса гидроочистки с помощью квантово-химических методов расчетов. Проведен сравнительный анализ с молекулами бензотиофена и индола, которые имеют похожую структуру, с различным положением радикала CH_3 .

В результате исследования был проведен сравнительный анализ молекул бензотиофена и индола, имеющих похожую структуру, с различным положением радикала CH_3 и зависимость их реакционной способности от положения радикала в молекуле.

Степень внедрения: работа находится на стадии исследования.

Оглавление

Введение.....	14
1 Процесс гидроочистки дизельного топлива.....	16
1.1 Основные типы сернистых и азотистых соединений, входящих в состав дизельного топлива.....	17
1.2 Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива.....	20
1.3 Влияние технологических параметров на процесс гидроочистки.....	24
1.3.1 Влияние температуры.....	24
1.3.2 Влияние объемной скорости подачи сырья.....	25
1.3.3 Влияние давления.....	26
1.3.4 Влияние отношения водород: углеводородное сырье.....	26
1.4 Катализаторы процесса гидроочистки.....	28
1.5 Химизм процесса гидроочистки дизельного топлива.....	30
2 Экспериментальная часть.....	35
2.1 Объект и методы исследования.....	35
2.2 Анализ полученных результатов.....	38
2.2.1 Расчет термодинамических параметров реакций превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива.....	38
2.2.2 Расчет термодинамических параметров реакций превращения азотосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива.....	41
2.2.3 Сравнительный анализ влияния положения метильного радикала в молекуле на разрыв связи C-S и C-N в молекуле бензотиофена и индола.....	43
3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение...	50

3.1	Предпроектный анализ.....	50
3.1.1	Потенциальные потребители результатов исследования.....	50
3.1.2	Диаграмма Исикавы	50
3.1.3	Оценка готовности проекта к коммерциализации	51
3.1.4	Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования.....	53
3.2	Инициация проекта	54
3.3	Планирование управления научно-техническим проектом.....	57
3.3.1	Иерархическая структура работ проекта	57
3.3.2	Контрольные события проекта.....	57
3.3.3	План проекта	58
3.3.4	Бюджет научного исследования.....	59
3.3.5	Организационная структура проекта	64
3.3.6	Матрица ответственности.....	65
3.3.7	План управления коммуникациями проекта	66
3.3.8	Реестр рисков проекта	67
3.3.9	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	67
4	Социальная ответственность.....	71
4.1	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	71
4.2	Производственная безопасность.....	72
4.2.1	Анализ опасных и вредных производственных факторов	73
4.2.1.1	Неудовлетворительные показатели микроклимат	73
4.2.1.2	Недостаточное освещение рабочей зоны.....	74
4.2.1.3	Напряженность рабочего процесса	75

4.2.1.4 Неудовлетворительная работа системы вентиляции.....	76
4.2.1.5 Воздействие электромагнитного излучения.....	77
4.2.1.6 Поражение электрическим током.....	77
4.2.1.7 Возникновение пожара.....	77
4.2.2 Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов.....	78
4.2.2.1 Неудовлетворительные показатели микроклимат.....	78
4.2.2.2 Недостаточное освещение рабочей зоны.....	78
4.2.2.3 Напряженность рабочего процесса.....	79
4.2.2.4 Неудовлетворительная работа системы вентиляции.....	79
4.2.2.5 Воздействие электромагнитного излучения.....	80
4.2.2.6 Поражение электрическим током.....	80
4.2.2.7 Возникновение пожара.....	81
4.3 Экологическая безопасность.....	82
4.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	83
Заключение.....	85
Список публикаций.....	87
Список используемых источников.....	88
Приложение I.....	92

Введение

Изначально нефть в своем составе содержит значительное количество различных примесей, таких как соединения серы, азота и кислорода. Далее поступая на стадию первичной переработки, где полученную нефть разделяют на фракции, все нежелательные соединения никуда не исчезают и остаются в нефтяных дистиллятах. Повышенное содержание данных веществ вызывает коррозию оборудования, повышает токсичность топлива тем самым, снижая его качество. Серо-, кислород- и азотосодержащие соединения негативно влияют на дальнейшей стадии переработки, отравляя катализаторы, тем самым ухудшая качество и выход целевых продуктов.

Процесс гидроочистки является лучшим способом для удаления нежелательных соединений в нефтяном дистилляте. Проводиться данный процесс под действием водорода при высоком давлении и температуре в присутствии катализатора.

В настоящее время ужесточают требования к качеству топлива, так как большое количество опасных и вредных веществ выбрасывается в атмосферу. Особое внимание уделяют снижению сернистых и азотистых соединений в нефтяных дистиллятах, так как повышенное содержание данных веществ значительно повышает токсичность топлива, что сильно сказывается на экологии.

Также действует европейский экологический стандарт, которого придерживаются и в России, для всех видов бензинового и дизельного топлива, который регулирует содержание нежелательных веществ и примесей, наносящих вред окружающей среде. Новейшими стандартами являются Евро-5 и Евро-6, которые являются более безопасными по сравнению со своими предшественниками. В России уже активно производят топливо стандарта Евро-5, а вот топливо шестого стандарта, пока еще встречается редко. Разница между стандартами практически не отличается для бензиновых фракций, а вот для

дизельного топлива ужесточились требования к выбросам в атмосферу именно вредной для людей окиси азота.

Стремление нефтяных компаний производить топливо, соответствующее международным стандартам качества, способствует тому, что процесс гидроочистки является достаточно актуальным на сегодняшний день.

Таким образом, целью данной работы является расчет и анализ термодинамических параметров реакций превращения сернистых и азотистых соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива с помощью квантово-химических методов расчета.

Были поставлены следующие задачи:

1. Расчет термодинамических параметров реакций превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива.
2. Расчет термодинамических параметров реакций превращения азотосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива.
3. Сравнительный анализ влияния положения метильного радикала в молекуле на разрыв связи C-S и C-N в молекуле бензотиофена и индола

Практической значимостью работы является изучение реакционной способности серо- и азотсодержащих соединений и выявление определенных зависимостей и закономерностей.

1 Процесс гидроочистки дизельного топлива

Изначально сырая нефть содержит в своем составе самые различные виды примесей, которые являются нежелательными компонентами в товарных нефтепродуктах. Во время перемещения нефтяных фракций по установкам нефтеперерабатывающего завода данные примеси негативно влияют на оборудование, вызывая его коррозию, катализаторы, отравляя их, в результате снижается выход и качество целевого продукта. Содержание разного рода примесей в целевых нефтепродуктах строго регламентируется.

Ключевым процессом в нефтепереработке является гидроочистка, так как с ее помощью товарные нефтепродукты соответствуют экологическим стандартам международного класса, таким как Евро-5,6. Гидроочисткой называется процесс, который протекает при высоком давлении и температуре в присутствии водорода под действием катализатора. Назначением процесса является получение нефтяных дистиллятов с пониженным содержанием серо-, азот- и кислородосодержащих соединений.

Процесс гидроочистки выполняет очень важную функцию, удаляя многие примеси из нефтяных дистиллятов, тем самым помогая на ранних стадиях переработки облагородить топливо и улучшить его эксплуатационные свойства. В частности, данный процесс позволяет снизить коррозионную агрессивность топлив и их склонность к образованию осадков, а также уменьшить количество токсичных газовых выбросов в окружающую среду. Происходит защита катализаторов, которые в дальнейшем используются в различных процессах, от отравления неуглеводородными соединениями. В результате повышается выход и качество сырья и значительно сокращается загрязнение атмосферы оксидами серы [1].

1.1 Основные типы сернистых и азотистых соединений, входящих в состав дизельного топлива

Одним из главных нежелательных компонентов дизельного топлива является сера. Она может находиться в топливе как в свободном состоянии, например, раствор серы в нефтяном дистилляте, так и в виде сероводорода, который также растворен в топливе, но обычно это разнообразные органические сернистые соединения, из которых можно выделить следующие [2]:

- Меркаптаны (тиолы)

Сернистые аналоги спиртов с общей формулой RSH . В дизельном топливе присутствуют в небольшом количестве.

В нефтяных дистиллятах встречаются следующие типы меркаптанов:

1. $R-SH$ (например, децилтиол $CH_3-(CH_2)_8-CH_2SH$);
2. $Ar-SH$ (ароматические меркаптаны, например, фенил меркаптан);
3. $Ar-R-SH$ (например, бензилмеркаптан);
4. Меркаптаны смешанного строения.

- Сульфиды

В дизельном топливе можно встретить различные виды сульфидов:

1. Алифатические сульфиды $R-S-R'$, где R и R' - предельные и непредельные алифатические радикалы.
2. Ароматические сульфиды $Ar-S-Ar$ (дифенилсульфид).
3. Жирноароматические сульфиды $Alk-S-Ar$ (метил-фенилсульфид) и $Ar-S-R-Ar$ (бензилфенилсульфид).
4. Циклические сульфиды, включают соединения как с пяти-, так и с шестичленным кольцом.
5. Сульфиды смешанного строения, содержащие различные углеводородные радикалы.

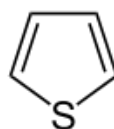
- Дисульфиды

Соединения, в которых два атома серы связаны между собой, а две оставшиеся валентности серы соединены с радикалами. Содержание

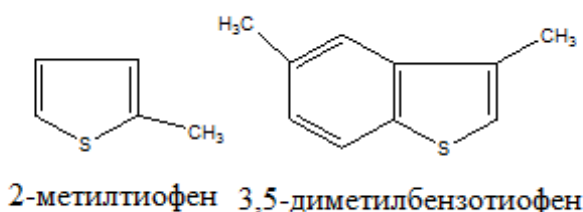
дисульфидов в нефтяных фракциях приблизительно такое же, как и содержание меркаптанов. При нагревании они легко разлагаются на меркаптаны, сероводород и углеводороды, в то же время дисульфиды сами являются продуктом мягкого окисления меркаптанов [3].

- Тиофены

Обладают большим сходством по химическим и физическим свойствам с ароматическими углеводородами бензольного ряда, так, например, тиофены обладают меньшей реакционной способностью, как и ароматические углеводороды.



В нефтяных дистиллятах встречаются алкил-, арил- и различные гомологи тиофена:



Сернистые нефти по фракционному составу обычно относят к числу тяжелых нефтей, так как сернистые соединения в составе углеводородов значительно повышают их температуру кипения.

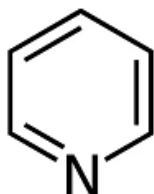
Авторы работы [4] в результате газохроматографического анализа определили, что в основном в большем количестве в дизельном топливе серосодержащие соединения представлены в виде бензотиофена, дибензотиофена и их гомологами.

Влияние серосодержащих соединений на качество дизельного топлива изложено во многих работах, например, [5,6], в которых говорится о том, что повышенное содержание данных веществ значительно ухудшает противозносные свойства топлива вследствие образования сульфатов.

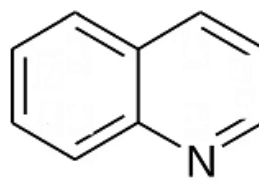
Значительно повышается токсичность топлива, что сильно сказывается на экологии, и снижает его качество. Также соединения серы являются наиболее серьезным источником появления сильной коррозии. Присутствие данных веществ в нефтяных дистиллятах нежелательно, поэтому приходится строго регламентировать содержание серы в товарных нефтепродуктах, то есть подвергать более глубокой переработке исходное сырье, чтобы ограничить содержание серы в нем.

Во всех нефтяных дистиллятах в небольших количествах содержится азот в виде соединений, обладающих основными или нейтральными свойствами. Большая их часть концентрируется в высококипящих фракциях и остатках перегонки нефти [1]. Наличие азотистых соединений в дизельных фракциях является причиной низкой стабильности цвета и при хранении способствуют образованию нерастворимых осадков.

Азотистые основания в дизельном топливе представляют собой гетероциклические соединения с атомом азота в одном, реже в двух, из колец, с общим числом колец до трех. Преимущественно в виде производных пиридина, хинолина и реже акридина.

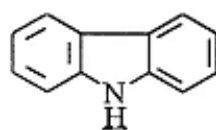


пиридин

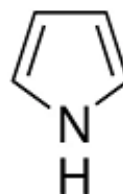


хинолин

Нейтральные азотистые соединения составляют наибольшую часть азотистых соединений в нефтяных дистиллятах, которые представлены в виде гомологов пиррола, бензпиррола-индола и карбазола [1].



карбазол



пиррол

Содержание нейтральных азотсодержащих соединений увеличивается с повышением температуры кипения топлива, а основных азотистых соединений уменьшается.

Азотсодержащие соединения как основные, так и нейтральные являются достаточно термически стабильными и не оказывают заметного влияния на эксплуатационные качества нефтепродуктов. Однако в процессах переработки нефтяного сырья проявляют отрицательные свойства, так как снижают активность катализатора и способствуют осмолению и потемнению нефтепродуктов.

Авторы работы [7] изучили влияние различных гетероатомных органических соединений на термоокислительные свойства высокогидроочищенного дизельного топлива. В результате исследования было установлено, что серосодержащие соединения, такие как меркаптаны и сульфиды, в небольших концентрациях проявляют ингибирующее действие на окисление дизельных топлив. Азотсодержащие гетероциклические соединения в частности хинолин, наоборот, способствуют ускорению процесса окисления дизельных топлив.

1.2 Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива

Сырьем процесса гидроочистки дизельного топлива является прямогонная дизельная фракция, выкипающая в пределах 180-330 °С, 180-360 °С и 240-360 °С из малосернистых, сернистых и высокосернистых нефтей [8].

Можно добавлять в прямогонное сырье до 30% дизельных фракций, которые были получены в результате вторичной переработки нефти. Большое содержание вторичных фракций требует специальной конструкции реактора и внесения в схему аппаратного оформления реакторного блока некоторых изменений.

Целевым продуктом процесса гидроочистки является стабильный гидрогенизат, выход которого составляет 97% (мас.), бензин – до 1,5 % (мас.), углеводородный газ – до 0,7% (мас.), сероводород – до 2,5% (мас.) и отдуваемый водородсодержащий газ [8].

Сырье, поступающее на установку гидроочистки, не должно превышать содержание влаги 0,02%-0,03% (мас.) Повышенное содержание влаги влияет на прочность катализатора, усиливает интенсивность коррозии, нарушает нормальный режим стабилизационной колонны. Также сырье не должно содержать механических примесей, потому что, попадая в реактор, примеси скапливаются на катализаторе и снижают тем самым эффективность его работы.

Установка гидроочистки дизельного топлива состоит из ряда блоков, каждый из которых имеет свое назначение [9]:

- Реакторный блок

Включает в себя теплообменник, применяющийся для нагрева газосырьевой смеси, нагревательная печь, один или два реактора, сепараторы и контур циркуляционного газа с компрессорами. Это основной блок, где непосредственно происходит гидрообессеривание дизельного топлива реакционных аппаратах и разделение газопродуктовой смеси в сепараторах на жидкие продукты реакции, углеводородный газ и циркулирующий водородсодержащий газ.

- Блок стабилизации

Состоит из ряда теплообменников и колонны стабилизации, которая служит для отделения от нестабильного гидрогенизата бензина-отгона с получением стабильного дизельного топлива.

- Блок очистки циркулирующего водородсодержащего газа и углеводородный газ от сероводорода раствором моноэтаноламина (МЭА)

Очистка производится в отдельных абсорберах колонного типа, имеющих в качестве контактных устройств тарелки S-образного типа. Наверх абсорберов подается 10-15%-ный раствор МЭА, который контактирует на тарелках с

поднимающимися в верхнюю часть абсорберов водородсодержащим или углеводородным газами и поглощает из них сероводород.

- Блок регенерации раствора МЭА

Состоит из регенератор-десорбер, паровой подогреватель-ребойлер и теплообменную аппаратуру. Регенерацию осуществляют в колонном аппарате, оборудованном контактными устройствами тарельчатого типа. Температурный режим регенератора поддерживается за счет циркуляции регенерированного раствора МЭА через ребойлер. Сероводород сверху регенератора направляют в процесс Клауса, а с низа его регенерированный МЭА возвращается в блок очистки газов.

На рис. 1 изображена принципиальная схема установки ЛЧ-24-2000. После атмосферной перегонки нестабильное дизельной топливо смешивается с водородсодержащим газом, нагнетаемым центробежным компрессором. Полученная газосырьевая смесь проходит предварительный нагрев в сырьевом теплообменнике, затем поступает в трубчатую печь П-1, где происходит нагрев до температуры реакции (340-420 °С) и далее смесь направляется в реактор Р-1. В реакторе Р-1 непосредственно протекает процесс гидроочистки. После реактора газопродуктовая смесь частично охлаждается в сырьевом теплообменнике (до температуры 210-230 °С) и подается в горячий сепаратор С-1, где происходит отделение водородсодержащего газа от нестабильного гидрогенизата.

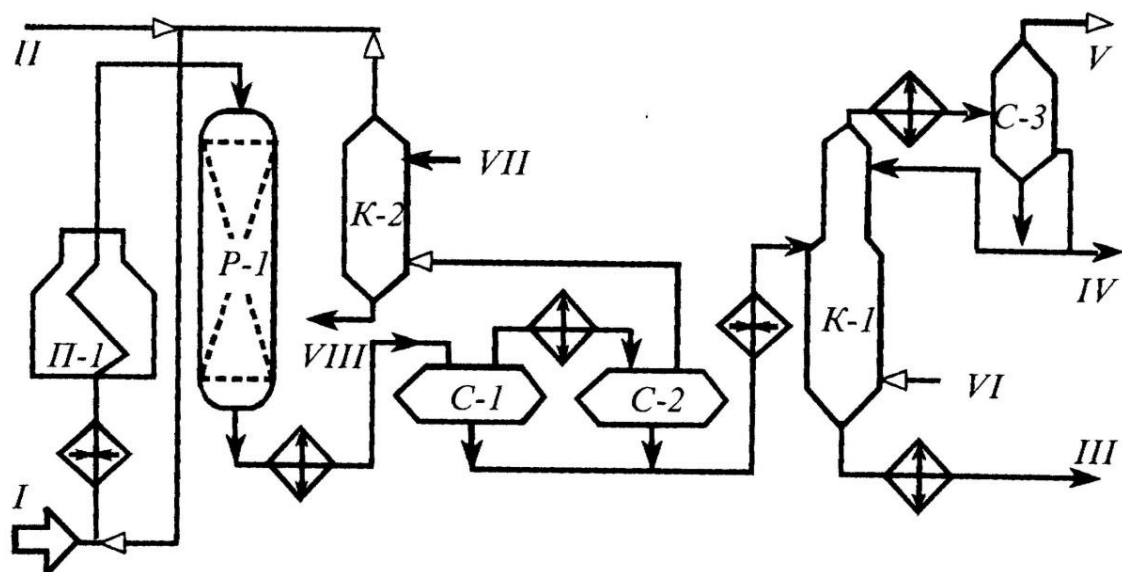


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельной фракции ЛЧ-24-2000 [1]:

I—сырье; II — свежий водородсодержащий газ; III — гидрогенизат; IV— бензиновая фракция; V — углеводородный газ на очистку; VI — отдувочный водородсодержащий газ; VII — регенерированный моноэтаноламин; VIII— оработанный моноэтаноламин на регенерацию

Отделившийся ВСГ направляется в холодильник, а затем в холодный сепаратор С-2, где полностью отделяется от нестабильного гидрогенизата и направляется в абсорбер К-2 на моноэтаноламиновою очистку от сероводорода. Далее очищенный ВСГ направляется обратно в систему циркуляции, а оработанный моноэтаноламин на регенерацию.

Нестабильный гидрогенизат после сепараторов С-1 и С-2 предварительно нагревается в теплообменнике и подается в стабилизационную колонну К-1. В низ колонны К-1 подается нагретый в печи П-1 отдувочный водородсодержащий газ для удаления легкокипящих углеводородов и бензиновой фракции. В результате с верха колонны легкокипящие углеводороды отгоняются и попадают в конденсатор, где охлаждаются и поступают в сепаратор С-3, для дальнейшего разделения на углеводородные газы и бензиновую фракцию. С низа колонны К-1 выходит стабилизированное дизельное топливо.

1.3 Влияние технологических параметров на процесс гидроочистки

В соответствии с механизмом протекания реакций гидроочистки дизельного топлива скорость реакции зависит от химической природы сырья, физических свойств сырья, типа катализатора и его состояния, парциального давления водорода, объемной скорости подачи сырья, температуры и конструкции реактора. В связи с тем, что скорость реакции является сложной функцией каждого из этих параметров и большинство из них взаимосвязаны, то оценить влияние каждого параметра отдельно практически невозможно. Поэтому можно выявить, какие факторы наиболее важны и как следует изменять эти параметры для достижения оптимальных результатов [10].

1.3.1 Влияние температуры

Температура непосредственно оказывает большое воздействие на проведение процесса гидроочистки и получения на выходе топлива требуемого качества. Чем выше температура, тем лучше протекают реакции гидрирования, то есть увеличивается степень обессеривания. Степенью обессеривания называют отношение количество удаленной серы к исходному количеству серы в нефтяном дистилляте в %.

Рост степени обессеривания пропорционален повышению температуры до определенных пределов, так как каждый вид сырья имеет свой максимум температуры, после которого в дальнейшем происходит увеличение скорости реакции разложения и насыщения непредельных углеводородов по сравнению со скоростью реакции гидрирования нежелательных соединений, таких как сера, азот и кислород. Вследствие чего происходит уменьшение селективности катализатора по отношению к нежелательным компонентам и рост степени обессеривания снижается. В результате повышается выход легких

углеводородов, газа и кокса. Увеличивается расход водорода и количество образованного на катализаторе кокса [10].

Также температура влияет и на жизнеспособность катализатора, поэтому правильно подобранный рабочий интервал температур процесса, поможет контролировать общим сроком службы катализатора. Температура влияет не только на скорость реакций, которые протекают на поверхности катализатора, но и также на скорость диффузии, более всего в смешанных системах. Так как по причине того, что с повышением температуры также увеличивается летучесть углеводородов и уменьшается количество жидкой фазы, что в результате приводит к увеличению диффузии, следовательно, значительно занижать температуру не следует, так как это благоприятствует созданию условий, при которых будет образовываться большое количество жидкой фазы.

Оптимальная температура процесса гидроочистки зависит от того, сырье какого качества хочет получить производитель, от условий ведения процесса, активности катализатора и находится в интервалах 340-420 °С. Ниже 340 °С реакция гидрирования нежелательных соединений протекает слабо, а выше 420 °С усиливаются реакции крекинга и коксообразования [11].

1.3.2 Влияние объемной скорости подачи сырья

Объемной скоростью подачи сырья называется отношение объема жидкого сырья, подаваемого в единицу времени, приходящийся на весь объем катализатора в реакторе. Степень обессеривания напрямую зависит от объемной скорости подачи сырья, так с понижением объемной скорости подачи сырья будет увеличиваться степень обессеривания, поскольку время контакта сырья и поверхности катализатора будет больше, но в связи с этим снижается и количество сырья, проходящего через реактор. В результате чего снижается производительность установки.

Увеличение объемной скорости сырья приводит к уменьшению продолжительности времени контакта при парофазном процессе и ведет к

снижению интенсивности каталитических и термических реакций. Однако при этом уменьшается расход водорода и образование кокса на поверхности катализатора [10].

Оптимальная объемная скорость для каждого вида сырья в основном определяется опытным путем, где необходимо учитывать тип катализатора, его состояние, температуру, парциальное давление водорода, которое также влияют на степень обессеривания.

Существуют оптимальные объемные скорости подачи сырья для гидроочистки дизельного топлива, которые изменяются в пределах 4-6 ч⁻¹ и позволяют получать топливо с достаточно низким содержанием серы.

1.3.3 Влияние давления

Повышение давления при неизменных прочих параметрах процесса вызывает изменение степени превращения в результате увеличения парциального давления водорода и углеводородного сырья

Общее давление в системе находится от 2,5 до 6 МПа, при этом парциальное давление водорода составляет 1,5 – 3,7 МПа. Чем тяжелее исходное дизельное топливо и чем больше в нем непредельных углеводородов, тем выше должно быть парциальное давление водорода в водородсодержащем газе на входе в реактор. С повышением парциального давления водорода улучшается степень очистки, уменьшается коксообразование и увеличивается срок службы катализатора [11].

1.3.4 Влияние отношения водород: углеводородное сырье

Отношение водород: углеводородное сырье выражается отношением водорода при нормальных условиях к объему сырья.

При неизменной температуре, объемной скорости и общем давлении отношение водород: углеводородное сырье непосредственно влияет на долю

испаряющегося углеводорода, парциальное давление водорода и продолжительность контакта сырья с катализатором. Каждый из перечисленных параметров равным образом оказывает влияние на процесс гидроочистки, а именно на степень обессеривания.

Приемлемая степень обессеривания достигается при отношении водород: углеводородное сырье – от 5:1 до 15:1. Заданное соотношение целесообразно поддерживать циркуляцией водородсодержащего газа, следовательно, чем ниже будет концентрация водорода в циркуляционном газе, тем больше его нужно подавать на 1 м³ сырья для обеспечения заданного соотношения [10].

Увеличение соотношения водород: углеводородное сырье также определяет энергетические затраты, а уменьшение данного соотношения способствует коксообразованию на поверхности катализатора, в результате чего уменьшается безрегенерационный цикл его работы.

Авторы работы [12] исследовали воздействие параметров процесса гидроочистки на степень обессеривания и гидрирования полициклических ароматических углеводородов и выяснили, что увеличение температуры приводит к существенному снижению степени гидрирования полициклических ароматических углеводородов. Увеличение объемной скорости процесса уменьшает степень насыщения конденсированной ароматики. Повышение давления способствует увеличению степени гидрирования полициклических ароматических углеводородов. Таким образом, проводя стадию гидрирования полициклических ароматических соединений можно добиться получения низкосернистого топлива из смеси прямогонного дизельного топлива и легкого газойля каталитического крекинга.

1.4 Катализаторы процесса гидроочистки

В промышленности для процесса гидроочистки дизельного топлива обширно применяются алюмокобальтмолибденовые (АКМ) или алюмоникельмолибденовые (АНМ) катализаторы. Они обладают достаточно высокой механической прочностью, довольно устойчивы к ядам и сохраняют активность в течение длительного периода времени [11].

Алюмокобальтмолибденовые катализаторы характеризуются достаточно высокой селективностью по отношению к реакциям разрыва связей C-S, поэтому в его присутствии реакции разрыва связей C-C или насыщения ароматических колец практически не протекают. В реакциях разрыва связей C-S данный вид катализатора обладает высокую активность, а также достаточно хорошую термическую стойкостью, что в результате увеличивает его срок эксплуатации. Главное превосходство АКМ катализатора характеризуется стойкостью непосредственно к потенциальным каталитическим ядам. Также катализатор имеет высокую активность в реакциях насыщения непредельных соединений, разрыва связей C-N, C-O и применяется для гидроочистки всех нефтяных фракций [13].

Алюмоникельмолибденовый катализатор обладает меньшей активностью в реакциях насыщения непредельных соединений, но зато имеет более высокую активность в отношении насыщения ароматических углеводородов (приблизительно 10-50% в сопоставлении с АКМ), а также гидрирования азотистых соединений (на 10-18% выше). Несмотря на достаточно хорошие показатели работы, катализатор сравнительно быстро теряет свою высокую первоначальную активность.

Катализаторы процесса гидроочистки состоят из трех компонентов: кислотного, дегидро-гидрирующего и связующего, который непосредственно обеспечивает механическую прочность и пористую структуру. Гидрирующую функцию выполняют оксид кобальта CoO или никеля NiO и триоксид молибдена MoO₃. Кислотные и связующие функции выполняет оксид алюминия Al₂O₃ или

алюмосиликаты. Перед началом проведения процесса катализатор в первую очередь необходимо подвергнуть активации в потоке водорода и сероводорода, переводя его из оксидной формы в сульфидную, повышая тем самым каталитическую активность катализатора.

В работе [14] говорится о том, что кроме АКМ и АНМ катализаторов имеется смешанный тип алюмоникелькобальтмолибденовые (АНКМ) катализаторы. В процессах, требующих достаточно глубокое гидрирование соединений азота, ароматических соединений, парафинов и масляных фракций применяются алюмоникель- или алюмокобальтвольфрамовые катализаторы (АНВ или АКВ).

В работе [15] исследователи рассказывают о различных модификаторах катализаторов гидроочистки, которые по характеру воздействия делятся на три группы: активаторы, стабилизаторы и ингибиторы. К первой группе классифицируют добавки, которые увеличивают активность катализаторов непосредственно в целевых реакциях, например, оксид кремния, фосфор, магний. Стабилизаторами называют вещества, которые делают устойчивой активность катализаторов во времени, непосредственно увеличивая их термостабильность и улучшая регенерирующие свойства, например, титан, калий, марганец, редкоземельные металлы. К третьей группе относятся добавки, ингибирующие дегидрирующую и расщепляющую активность катализаторов, что позволяет значительно увеличить их селективность, повысить выход целевого продукта и снизить потребление водорода, например, мышьяк, олово.

В процессе гидроочистки на катализаторе происходит отложение кокса, серы и металлов, что достаточно быстро приводит к потере активности, в результате чего протекает такой процесс, как старение катализатора. Основным признаком старения катализатора и потери его первоначальной активности является увеличение содержания серы в продукте гидроочистке.

Причины, которые могут приводить к потере активности катализаторов: изменение состава катализатора, в результате отложения кокса, потеря активного компонента катализатора, высокая температура, недостаточная

скорость десорбции образующихся продуктов с поверхности катализатора при недостаточном парциальном давлении водорода.

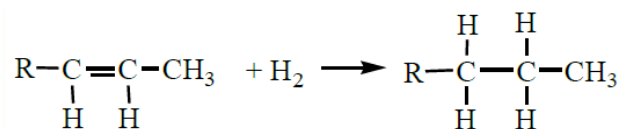
1.5 Химизм процесса гидроочистки дизельного топлива

Процесс гидроочистки дизельного топлива протекает при достаточно высоких значениях температуры и давления в присутствии катализатора., Главной целью процесса является удаление из нефтяных дистиллятов серо-, азот-, кислородсодержащие соединения, а также металлсодержащие соединения, насыщение непредельных и диеновых углеводородов и в отдельных случаях частичное гидрирование ароматических структур [16].

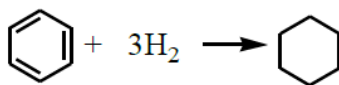
Данному процессу свойственна совокупность ряда параллельных и последовательных реакций, где участвуют все компоненты, содержащиеся в исходной сложной смеси.

Основные реакции гидрирования углеводородов:

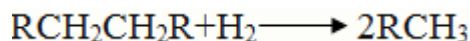
- насыщение алкеновых связей



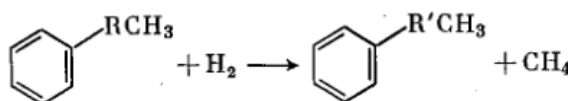
- насыщение ароматических связей



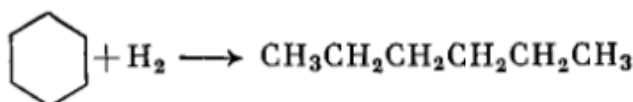
- крекинг алканов



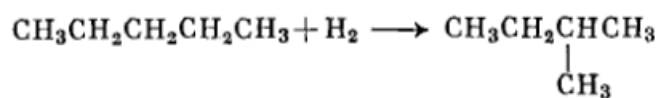
- деалкилирование алкилбензолов



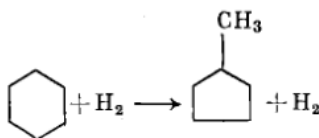
- крекинг циклоалканов



- гидроизомеризация алканов



- гидроизомеризация циклоалканов



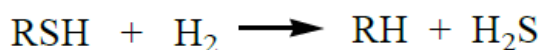
Интенсивность реакций может изменяться в достаточно широких пределах. Это зависит от условий протекания процесса и типа катализатора.

Химизм процесса гидроочистки сводится к деструкции связей C-S, C-N, C-O и практически не затрагивает C-C. Гетероатомные соединения подвергаются гидрогенолизу лучше и быстрее, чем углеводороды, поэтому гетероатомы удаляются из сырья в виде H₂S, NH₃, H₂O. Легче всего удаляется сера, далее кислород и наиболее устойчив азот [13].

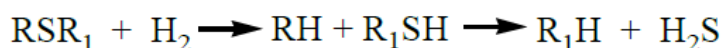
Превращения сернистых соединений в условиях гидроочистки протекают в направлении выделения гетероатома в виде сероводорода, так как связи C-S и S-S менее прочны, чем связи C-C и C-H, то первичной является разрыв связи C-S и присоединение водорода к образующимся осколкам молекулы. Этим и достигается освобождение конечных продуктов от вредных примесей.

Схемы реакций каталитического разложения основных сернистых соединений в присутствии водорода [11,16]:

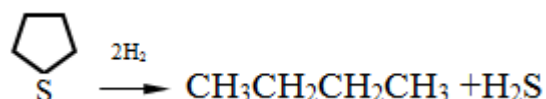
- Меркаптаны превращаются в соответствующий углеводород и сероводород



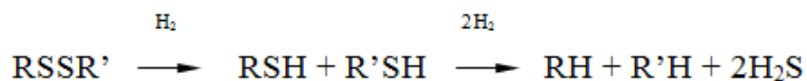
- Сульфиды гидрируются через стадию образования меркаптанов и затем также превращаются в соответствующий углеводород и сероводород



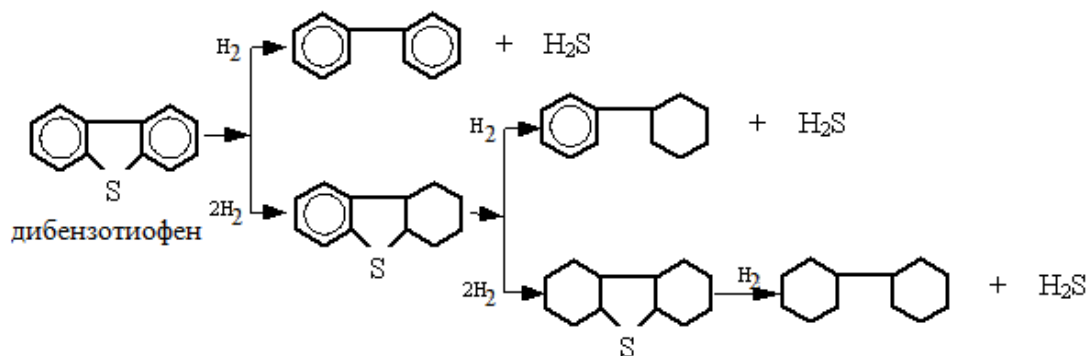
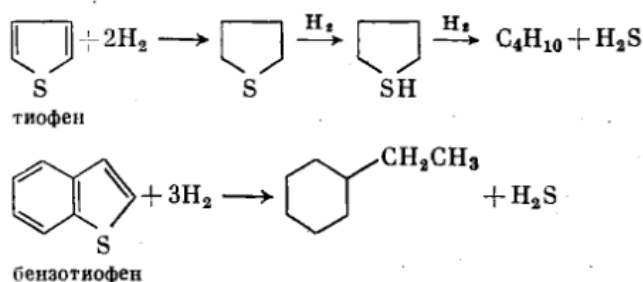
- Циклические сульфиды, гидрируются до соответствующих алифатических углеводородов и сероводорода



- Дисульфиды гидрируются до сероводорода и соответствующих углеводородов, аналогично, через стадию образования меркаптанов



- Соединения тиофенового ряда представлены бензотиофеном, дибензотиофеном, алкилдибензотиофенами и диалкилдибензотиофенами.



Тиофен, бензотиофен и дибензотиофен сначала гидрируются до производных тиофана, которые при последующем гидрировании превращаются в парафиновые и алкилароматические углеводороды. Насыщение ароматических колец в условиях гидроочистки не происходит, оно возможно при более жестких условиях гидрирования.

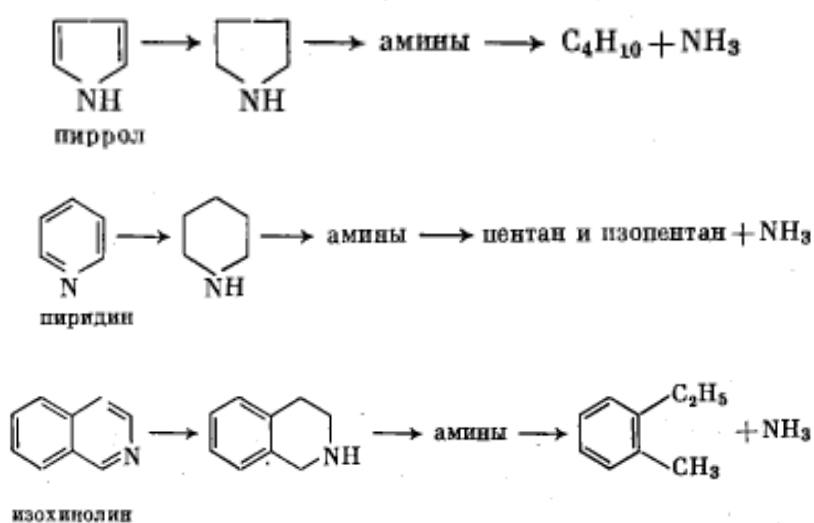
Устойчивость основных сернистых соединений увеличивается в следующем ряду [6]:

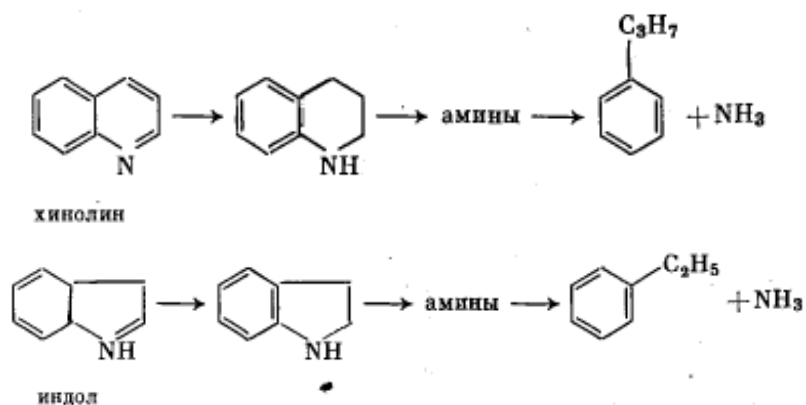


Во всех вышеперечисленных реакциях гидрирования сернистых соединений побочным продуктом является сероводород, а, следовательно, в нефтепереработке актуален вопрос его утилизации. В работе [17] говорится о том, что более 90% производимой в мире серы перерабатывается в серную кислоту и в дальнейшем только 56% серной кислоты находит применение в производстве фосфорной кислоты и фосфорных удобрений. Помимо этого, существует перспективное направление, в котором перерабатывают полученный сероводород в серу и используют в дальнейшем в качестве модифицирующей добавки к дорожным битумам, которые потом используются в строительстве, например, в изготовлении асфальтобетона.

Кроме сернистых соединений в нефтяных дистиллятах также присутствуют азотсодержащие и кислородсодержащие соединения. Азот в нефтепродуктах находится в основном в гетероциклах в виде производных пиррола, пиридина, хинолина и карбазола.

Гидрирование азотсодержащих соединений начинаются с насыщения гетероциклического кольца, а затем происходит разрыв гидрированного кольца в различных положениях с образованием первичных и вторичных аминов. Затем протекает дальнейший гидрогенолиз с образованием ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями, парафиновых углеводородов и свободного аммиака [18].





Кислород в нефтяных дистиллятах может быть представлен соединениями типа спиртов, эфиров, фенолов и нафтеновых кислот. В высококипящих фракциях кислород находится в основном в мостиковых связях и в циклах молекул [19]. Удаление кислородсодержащих веществ уменьшает кислотное число нефтяных фракций.

При гидрировании кислородсодержащих соединений образуются соответствующие углеводороды и вода.

2 Экспериментальная часть

2.1 Объект и методы исследования

Объектом данного исследования является промышленный процесс гидроочистки дизельного топлива.

Основная цель процесса гидроочистки - удаление гетероатомных соединений дизельных топлив из сырья для получения стабильного гидрогенизата с пониженным содержанием серосодержащих и азотсодержащих соединений. Данные соединения удаляются в результате гидрирования данных нежелательных соединений в среде ВСГ при $T = 340-400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 2-5\text{ МПа}$. Реакции гидрирования гетероатомных углеводородов различного строения протекают по-разному. В данной работе представлен расчет термодинамических параметров реакций гидрирования серо- и азотсодержащих соединений и проведен сравнительный анализ по направлению протекания реакции и реакционной способности молекул.

Проведен расчет термодинамических параметров реакций гидрирования сернистых и азотистых соединений, таких как энтальпия, энергия Гиббса и энтропия, при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 2\text{ МПа}$ и при $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 3,5\text{ МПа}$ с помощью квантово-химических методом расчета на программном комплексе GAUSSIAN.

Квантово-химические методы расчета позволяют рассмотреть свойства и строение химических соединений, их реакционную способность, а также кинетику и механизм химических реакций на основе квантовой химии.

Основным предметом является исследование химических и физических свойств разнообразных веществ на атомном уровне. Из-за сложности строения и структуры изучаемых объектов невозможно точно решить уравнения, описывающие процессы в химических системах, именно поэтому применяются различные приближенные методы расчета.

В квантовой химии методы расчета можно разделить на три класса: неэмпирические, полуэмпирические и методы функционала плотности. В неэмпирических методах не используются параметры, полученные из

экспериментальных данных. Полуэмпирические методы основаны на том, что в уравнения включены параметры, которые взяты из эксперимента или параметры подбирают так, чтобы расчет некоторого набора соединений лучше всего воспроизводил экспериментальные данные по свойствам этих соединений. Метод функционала плотности занимает промежуточное положение, так как использует ряд параметров, аппроксимирующих результаты теоретических расчетов свойств электронного газа [20].

Программой, с помощью которой осуществлялись данные квантово-химические расчеты, является Gaussian, которая является гораздо проще в интерфейсе своих аналогов, но считает с достаточно высокой точностью.

К недостаткам комплексов Gaussian можно отнести относительно медленную скорость работы, а также высокие предъявляемые требования к аппаратному обеспечению.

Важными параметрами для квантово-химического расчета являются метод расчета электронной структуры, химическая модель и базисный набор.

Методы электронной структуры чаще используют законы квантовой механики, чем классической физики. Квантовая механика определяет энергию и другие свойства молекул путем решения уравнения Шредингера:

$$H \cdot \psi = E \cdot \psi, \quad (1)$$

где H – оператор Гамильтона;

ψ – волновая функция системы;

E – полная энергия системы.

Для любых, даже самых небольших систем, не существует точного компьютерного решения уравнения Шредингера. Многообразие электронно-структурных методов определяется разными математическими приближениями при решении уравнения Шредингера.

Модель расчета определяет уровень теории, на основе которой ведется квантово-химический расчет. Она должна быть определена так, чтобы подходила для любой конфигурации ядра и электронов. Это значит, что специальная

молекулярная структура – это все, что требуется для приближенного решения уравнения Шредингера, другие параметры для решения не нужны.

Таблица 1 – Основные теоретические приближения

Ключевое слово	Метод
HF	Самосогласованное поле Хартри – Фока
V3LYP	Теория функционала плотности Беке (V3), использующая электронную корреляцию Ли Янга и Пара (LYP)
MP2	Теория возмущений Меллера – Плесета 2-го порядка
MP4	Теория возмущений Меллера – Плесета 4-го порядка (включая синглетные (S), дуплетные (D), триплетные (T) и квадрупольные (Q) состояния)
QCISD(T)	Квадратичное (Q) конфигурационное взаимодействие – Configuration Interaction (CI) – синглетные, дуплетные и триплетные состояния (SDT)

Базисный набор является математическим представлением молекулярных орбиталей в пределах молекулы. Он объясняется как строгое ограничение каждого электрона в определенном объеме пространства. Большие базисные наборы создают меньшее количество ограничений на электроны и подразумевают наиболее точные приближения при описании молекулярных орбиталей, следовательно, будут требоваться более мощные компьютерные ресурсы.

Выбор базиса, который бы подходил для решения конкретной задачи, формируется стремлением получить наиболее точное решение, с одной стороны, а также ограничениями, связанными с ресурсами времени расчетного аппарата, так как если неправильно подобрать параметры, то расчеты могут занять большое количество времени.

Таблица 2 – Базисные наборы для расчетов различных систем [21]

Базисный набор	Элементы, к которым применим базисный набор	Поляризационные функции	Диффузионные функции
STO-3G	H-He	*	
3-21G	H-He	* или **	+

Продолжение таблицы 2

6-21G	H-Cl	(d)	
4-31G	H-Ne	(d)или (d,p)	
6-31G	H-Kr	(3df, 3dp)	++
6-311G	H-Kr	(3df, 3dp)	++
D95	H-Cl (кроме Na и Mg)	(3df, 3dp)	++
D95V	H-Ne	(d)или (d,p)	++
SHC	H-Cl	*	
CEP-4G	H-Rn	* (только для Li-Ar)	
CEP-31G	H-Rn	* (только для Li-Ar)	
CEP-121G	H-Rn	* (только для Li-Ar)	
cc-pV6Z	H, B-Ne	Используется по умолчанию	Вводится с помощью префикса AUG-

Для исследования процесса гидроочистки дизельного топлива был применен метод теории функционала плотности, так как установлено, что метод DFT довольно точно описывает процессы адсорбции газов на поверхности катализатора и дальнейшее взаимодействие адсорбированных форм между собой, тем самым предоставляет лучшее понимания механизма реакции и построения надежных кинетических моделей. Достаточным уровнем теории является сочетание B3LYP/3-21G.

2.2 Анализ полученных результатов

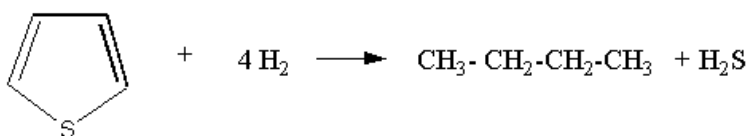
2.2.1 Расчет термодинамических параметров реакций превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива

В дизельном топливе содержатся различные классы серосодержащих соединений, таких как меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены, реакции гидрирования которых протекают по разным химическим направлениям. Меркаптаны в реакциях гидрогенолиза превращаются в соответствующий углеводород и сероводород. Сульфиды и дисульфиды гидрируются через стадию образования меркаптанов. Соединения тиофенового ряда сначала гидрируются до производных тиофана, которые при последующем гидрировании

превращаются в парафиновые и алкилароматические углеводороды, а также выделяется сероводород.

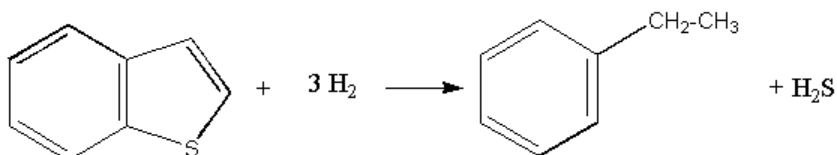
Так как содержание меркаптанов в дизельном топливе незначительно, в большинстве случаев они образуются гидрированием сульфидов и дисульфидов, то термодинамические параметры, такие как энтальпия, энергия Гиббса и энтропия, были рассчитаны для типичных представителей серосодержащих соединений, а именно, для тиафена, бензотиафена, дибензотиафена и сульфидов при $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 2 \text{ МПа}$.

тиофен



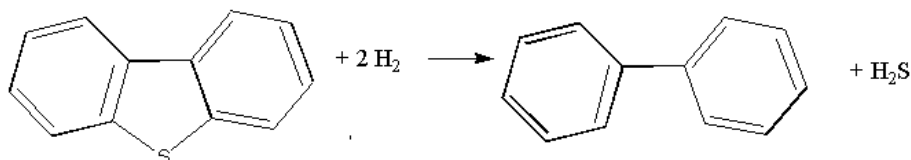
ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-331,01	-153,33	-264,21

бензотиафен



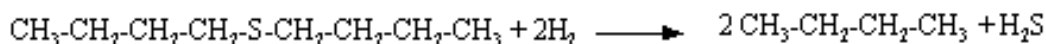
ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-199,86	-148,69	-154,23

дибензотиафен



ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-69,44	-19,21	-74,61

сульфиды



ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-113,02	-159,32	-39,24



ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-121,11	-157,05	-23,78

Термодинамический анализ реакций гидрирования серосодержащих соединений показал, что реакционная способность сернистых соединений в реакциях гидрирования уменьшается в ряду:



что также соответствует увеличению их стабильности и подтверждается литературными данными [6].

Энтальпия реакций гидрирования серосодержащих соединений имеет отрицательное значение, следовательно, реакции проходят с выделением тепла, являются экзотермическими.

На основании результатов термодинамического анализа определено, что все рассмотренные реакции превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива термодинамически возможны ($\Delta G < 0$). В результате протекания процесса энергия Гиббса реакции меняет свои значения от -19,21 до -153,33 кДж/моль. Таким образом, реакции гидрирования серосодержащих соединений протекают самопроизвольно и идут в прямом направлении, следовательно, являются необратимыми.

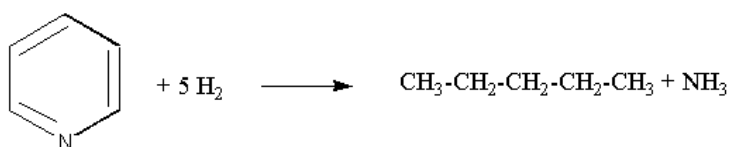
Изменение энтропии системы имеет отрицательные значения ($\Delta S < 0$), что говорит о том, что в результате реакций объем системы уменьшается.

2.2.2 Расчет термодинамических параметров реакций превращения азотосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива

Гидрирование азотистых соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива происходит через стадию насыщения гетероциклического кольца, затем происходит разрыв гидрированного кольца с образованием соответствующих аминов. Дальнейшей стадией является разрыв связи C-N с образованием ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями, парафиновых углеводородов и свободного аммиака.

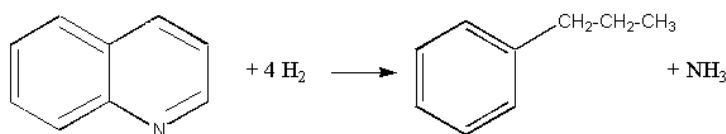
Был проведен расчет термодинамических параметров реакций превращения азотистых соединений, таких как энтальпия, энергия Гиббса и энтропия, при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 2\text{ МПа}$.

ПИРИДИН



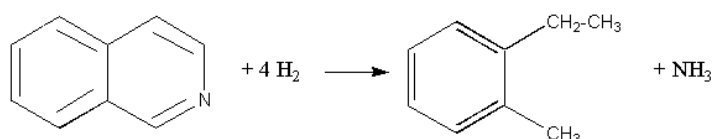
ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-332,14	-74,77	-382,80

ХИНОЛИН



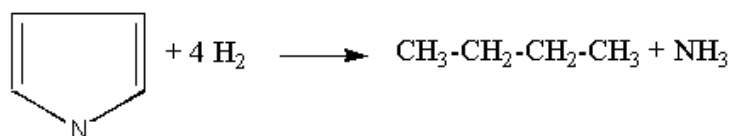
ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-229,28	-62,84	-247,55

ИЗОХИНОЛИН



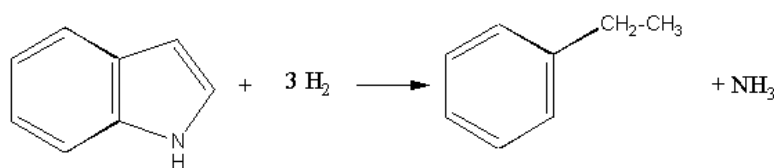
ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-241,17	-72,62	-250,69

пиррол



ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-284,83	-107,24	-264,15

индол



ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-159,56	-56,08	-156,10

Термодинамический анализ показал, что реакционная способность азотистых соединений увеличивается в ряду:



что также соответствует уменьшению их стабильности.

Энтальпия реакций гидрирования азотистых соединений имеет отрицательное значение, следовательно, реакции проходят с выделением тепла, то есть являются экзотермическими.

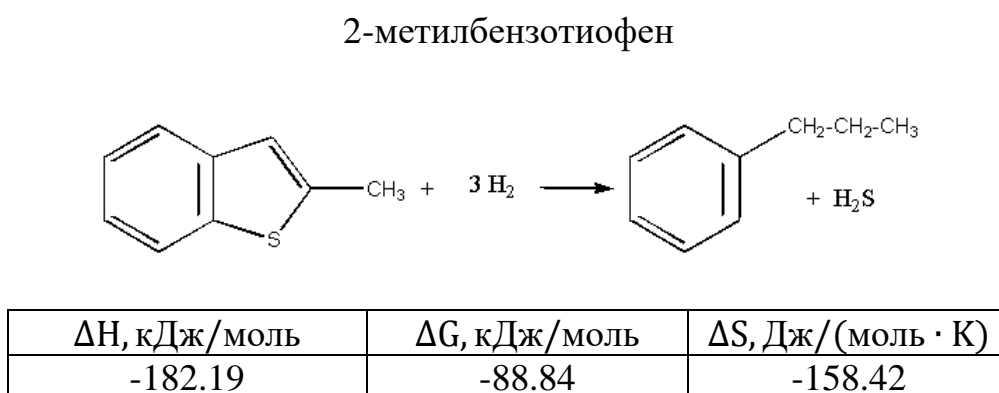
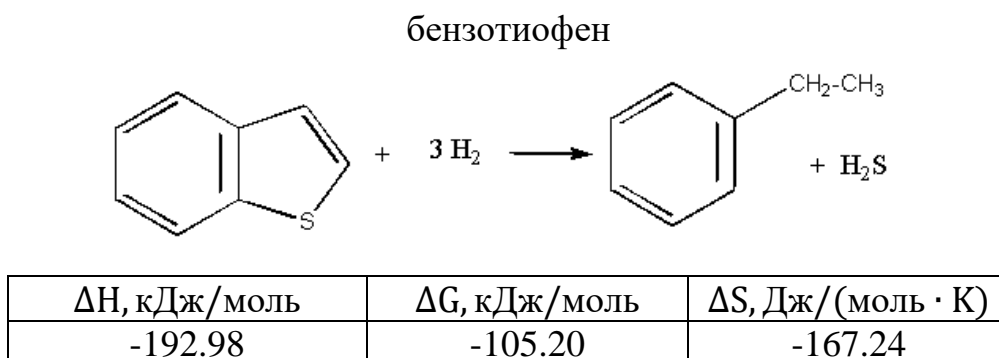
На основании результатов термодинамического анализа определено, что все рассмотренные реакции превращения азотистых соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива термодинамически возможны ($\Delta G < 0$). Энергия Гиббса реакций изменяется в пределах от -56,08 до -107,24 кДж/моль, следовательно, реакции протекают самопроизвольно и только в прямом направлении, то есть являются необратимыми.

Изменение энтропии системы в результате реакций уменьшается ($\Delta S < 0$), то есть в ходе реакции объем системы также будет уменьшаться.

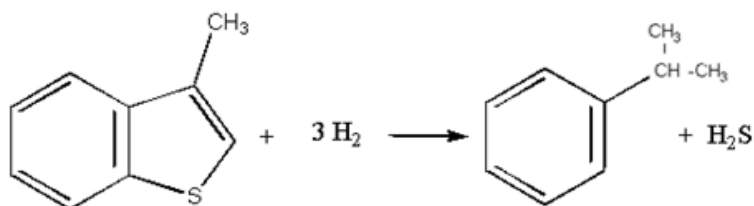
2.2.3 Сравнительный анализ влияния положения метильного радикала в молекуле на разрыв связи C-S и C-N в молекуле бензотиофена и индола

Наличие и положение радикала в соединениях оказывает существенное воздействие на реакционную способность молекулы и ее стабильность.

Проведен расчет термодинамических параметров для реакций с бензотиофеном и индолом, при $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 3,5\text{ МПа}$ с различным положением радикала CH_3 . Данные классы были выбраны для анализа, так как они являются типичными представителями серо- и азотсодержащих соединений, присутствующих в дизельном топливе, и имеют похожую структуру молекулы, отличаются непосредственно гетероатомом.

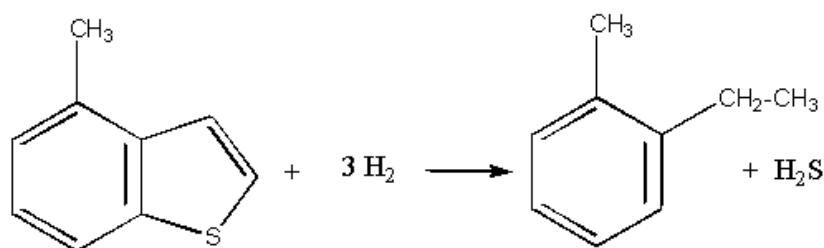


3-метилбензотиофен



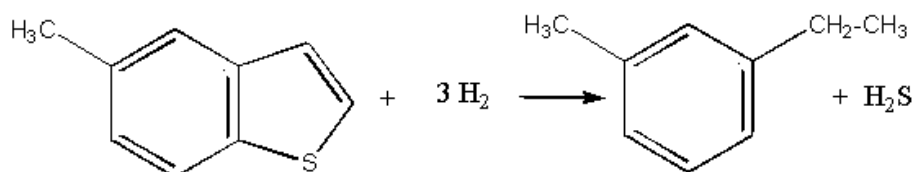
ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-188.63	-95.59	-149.05

4-метилбензотиофен



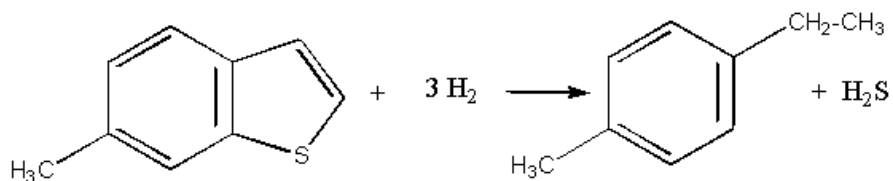
ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-194.31	-100.59	-157.83

5-метилбензотиофен



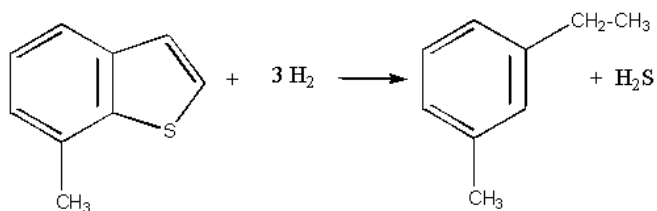
ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-198.91	-108.22	-162.64

6-метилбензотиофен



ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-203.37	-97.79	-139.07

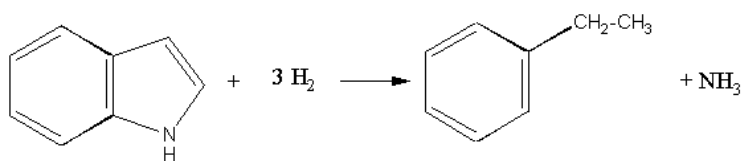
7-метилбензотиофен



ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-199.15	-96.57	-143.81

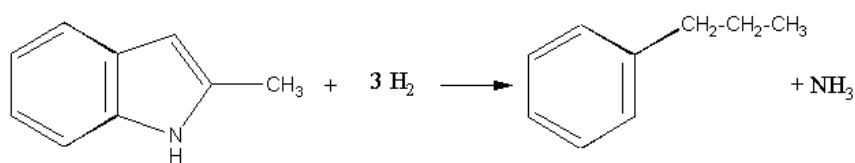
Аналогично, были рассчитаны термодинамические параметры для реакций с индолом при различном положении радикала CH_3 при $T = 360^\circ\text{C}$ и $P = 3,5$ МПа.

индол



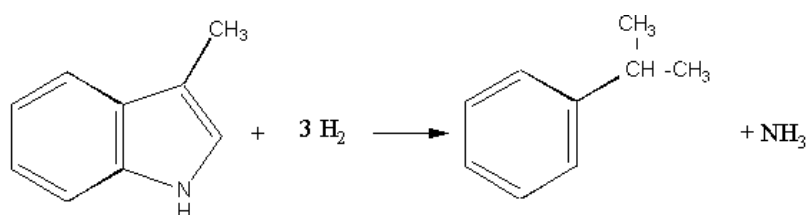
ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-158.44	-68,10	-142.86

2-метилиндол



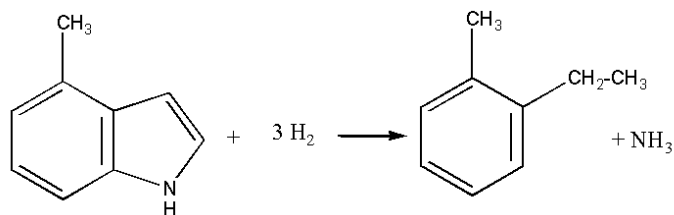
ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-140.52	-44.23	-152.27

3-метилиндол



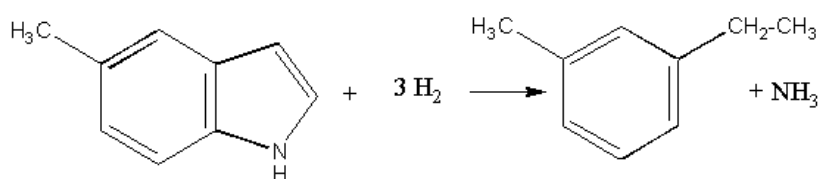
ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-150.82	-56.42	-151.22

4-метилиндол



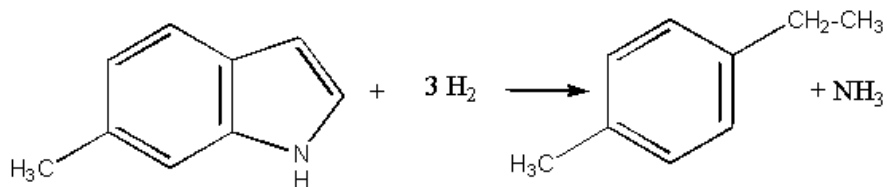
ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-150.05	-55.58	-149.39

5-метилиндол



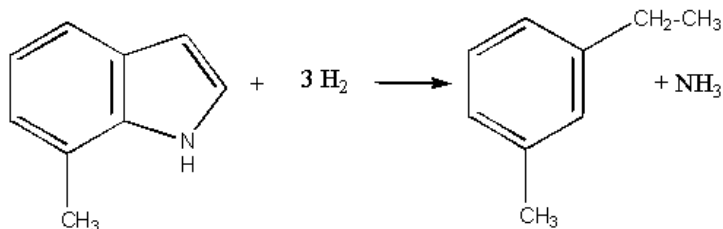
ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-160.16	-77.03	-131,46

6-метилиндол



ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-159.10	-74.48	-133.82

7-метилиндол



ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
-156.76	-77.16	-125.87

На основании полученных данных, была построена гистограмма зависимости значения энергии Гиббса от положения метильного радикала в молекуле (рис.2).

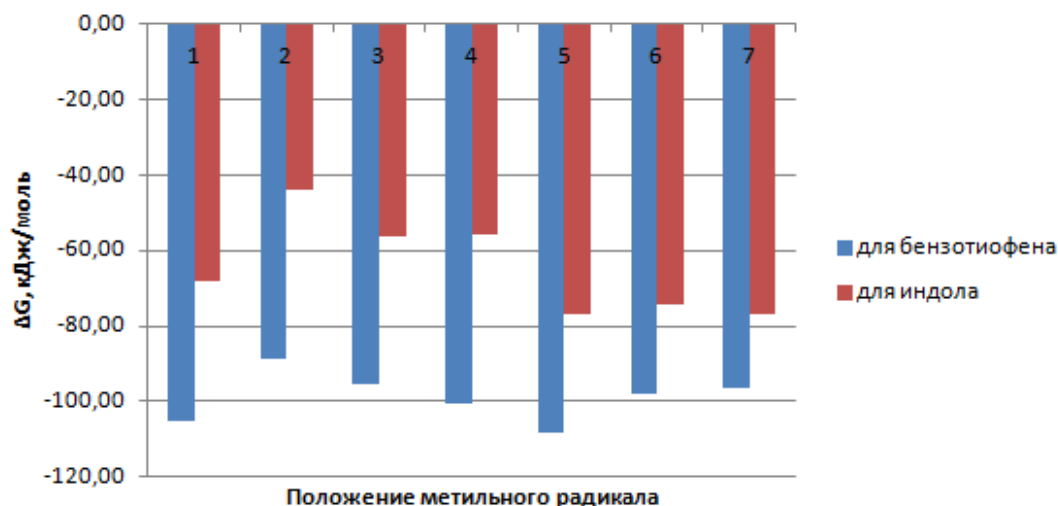


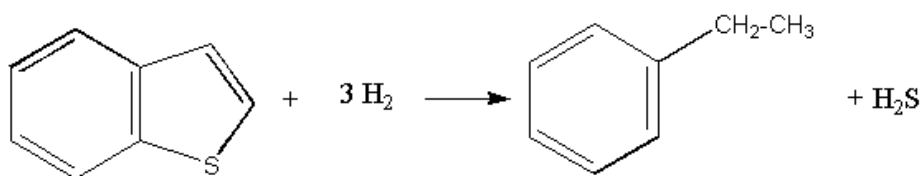
Рисунок 2 – Изменение значения энергии Гиббса реакции от положения метильного радикала в молекуле

Результаты термодинамического анализа показали, что молекулы бензотиофена, 4-метилбензотиофена и 5-метилбензотиофена обладают наибольшей реакционной способностью в реакциях гидрирования серосодержащих соединений, так как энергия Гиббса данных молекул равна -105,20 кДж/моль, -100,59 кДж/моль и -108,22 кДж/моль, соответственно. Наименьшей реакционной способностью обладает молекула 2-метилбензотиофен, ΔG которой равна -88,84 кДж/моль.

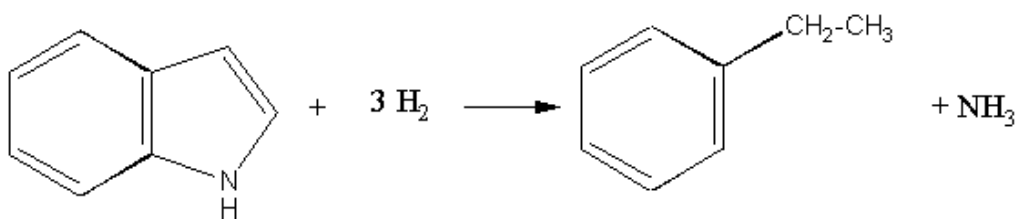
Среди азотсодержащих соединений, анализ выявил, что молекулы 5-метилиндол, 6-метилиндол и 7-метилиндол обладают большей реакционной способностью вступать в реакции гидрирования в процессе гидроочистки дизельного топлива, так как энергия Гиббса этих реакций равна -77,03 кДж/моль, -74,48 кДж/моль и -77,16 кДж/моль, соответственно. Наименьшей реакционной способностью обладает молекула 2-метилиндола, ΔG которой равна -44,23 кДж/моль.

Таким образом, чем ближе находится метильный радикал к гетероатому в молекуле, тем труднее происходит гидрогенолиз и тем устойчивее является соединение. Энергия Гиббса бензотиофена с различным положением метильного радикала изменяется от -88,84 до -108,22 кДж/моль, а ΔG индола, 2-метилиндола и его изомеров находится в пределах от -44,23 до -77,16 кДж/моль. В результате реакционная способность серосодержащих веществ выше по сравнению с азотсодержащими соединениями, так как больше отрицательная величина ΔG .

Так как термодинамический расчет проводился при $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 2\text{ МПа}$ и при $T = 360\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 3,5\text{ МПа}$, то был проведен сравнительный анализ между бензотиофеном и индолом на то, как влияет температура и давление на энергию Гиббса реакции, а именно, на реакционную способность вещества.



при $t = 400\text{ }^\circ\text{C}$ и $p = 2\text{ МПа}$	при $t = 360\text{ }^\circ\text{C}$ и $p = 3,5\text{ МПа}$
$\Delta G = -148,69\text{ кДж/моль}$	$\Delta G = -105,20\text{ кДж/моль}$



при $t = 400\text{ }^\circ\text{C}$ и $p = 2\text{ МПа}$	при $t = 360\text{ }^\circ\text{C}$ и $p = 3,5\text{ МПа}$
$\Delta G = -56,08\text{ кДж/моль}$	$\Delta G = -68,10\text{ кДж/моль}$

В результате с уменьшением температуры с 400 до 360 $^\circ\text{C}$ и, наоборот, увеличением давления с 2 до 3,5 МПа реакционная способность бензотиофена в реакциях гидрирования уменьшилась с -148,69 до -105,20 кДж/моль. Таким образом, можно сделать вывод, что для удаления серосодержащих соединений

лучше поддерживать более высокотемпературный режим процесса гидроочистки.

А для индола, наоборот, уменьшение температуры с 400 до 360 °С и увеличение давления с 2 до 3,5 МПа поспособствовало росту его реакционной способности, которая увеличилась с -56,08 до -68,10 кДж/моль, следовательно, для удаления азотсодержащих соединений необходимо увеличивать давление процесса.

С ростом температуры увеличивается и рост степени обессеривания, следовательно, чем выше температура, тем лучше протекает процесс гидроочистки.

Реакции гидрирования азотсодержащих соединений протекают значительно труднее реакций обессеривания, поэтому при наличии этих соединений рабочие условия процесса гидроочистки должны быть более жёсткими и повышение давления помогает это обеспечить.

Следует помнить, что у каждого вида сырья имеется свой максимум температуры, после которого в дальнейшем происходит увеличение скорости реакции разложения и насыщения непредельных углеводородов по сравнению со скоростью реакции гидрирования нежелательных соединений, таких как сера, азот и кислород. В результате чего снижается селективность катализатора по отношению к нежелательным компонентам. Также при значительном повышении общего давления увеличивается содержание жидкого компонента в системе, что замедляет протекание реакций, за счет снижения скорости диффузии водорода. Активные центры катализатора в заполненных жидкостью порах практически не участвуют в реакции.

3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

3.1 Предпроектный анализ

3.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

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

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

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

Таблица 3 – Карта сегментирования рынка

		Товарный продукт	
		Дизельное топливо	Товарные бензины
Компания	А		
	Б		
	В		

Из таблицы 3 видно, что результаты исследования и разработка будут интересны и актуальны для компании А и В.

3.1.2 Диаграмма Исикавы

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

Причинно-следственная диаграмма представлена на рис.3.

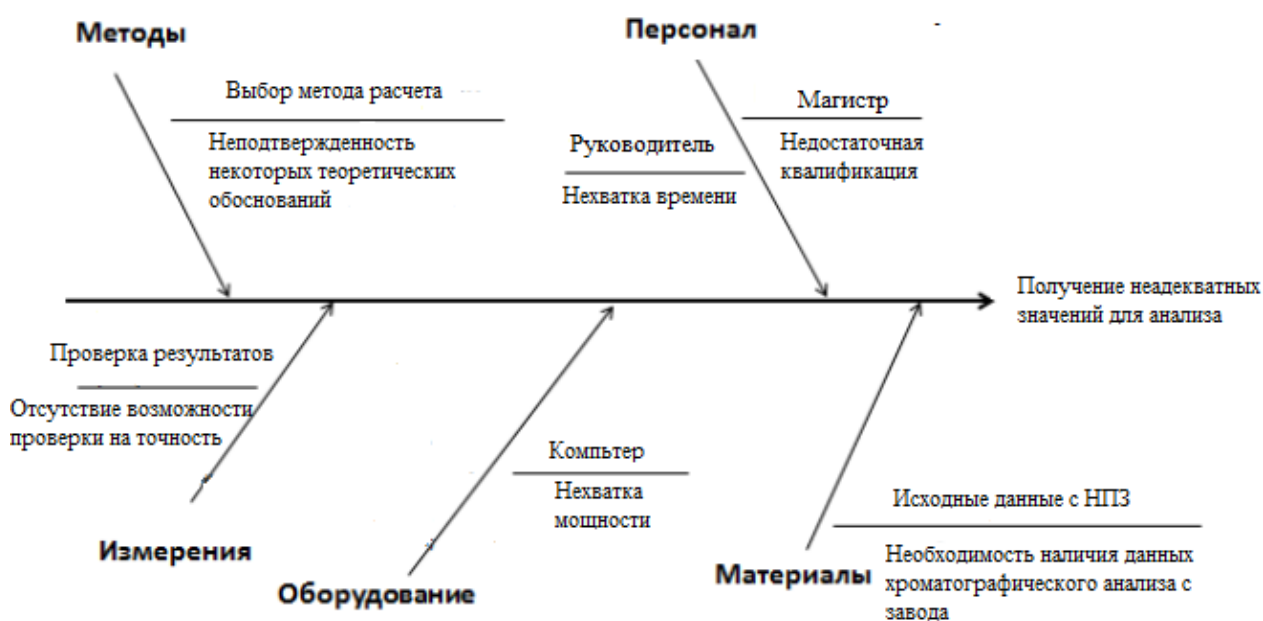


Рисунок 3 – Причинно-следственная диаграмма

3.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения). Для этого необходимо заполнить специальную форму, содержащую показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта (табл.4).

Таблица 4 – Оценка степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	2	2

Продолжение таблицы 4

3.	Определены отрасли и технологии для предложения на рынке	2	3
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	2	2
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	3	3
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	3
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	2
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	1
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	1	1
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	2	2
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	1	1
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	1	1
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	3	3
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	4	4
	ИТОГО:	32	33

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

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

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (2)$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

Таким образом, готовность научной разработки и ее разработчика к коммерциализации является средней, так как значение $B_{\text{сум}}$ находится в пределах от 44 до 30, следовательно, в дальнейшем нужно разрабатывать бизнес-план коммерциализации научной разработки, определять пути продвижения на рынок, прорабатывать вопросы финансирования коммерциализации научной разработки и привлекать компетентных специалистов в команду.

3.1.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

При коммерциализации данной технической разработки преследуются следующие цели: это получение данных для продолжения научных исследований и разработок (получение финансирования, оборудования, уникальных материалов, других научно-технических разработок и т.д.), одноразовое получение финансовых ресурсов для оплаты труда сотрудников.

В данном случае будем использовать следующие методы коммерциализации научных разработок:

1. Торговля патентными лицензиями, т.е. передача права использования полученных данных на лицензионной основе в различные НПЗ, а также научно-исследовательские институты.

3. Инжиниринг, как самостоятельный вид коммерческих операций предполагает предоставление на основе договора инжиниринга в рамках хозяйственного договора комплекса видов инженерно-технических услуг,

связанных с проектированием и оптимизацией процесса гидроочистки дизельного топлива.

3.2 Инициация проекта

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

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

Устав научного проекта магистерской работы должен иметь следующую структуру:

1. Цели и результат проекта.

В данном разделе необходимо привести информацию о заинтересованных сторонах проекта, иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Под заинтересованными сторонами проекта понимаются лица или организации, которые активно участвуют в проекте или интересы которых могут быть затронуты как положительно, так и отрицательно в ходе исполнения или в результате завершения проекта. Информацию по заинтересованным сторонам проекта представлены в табл. 5.

Таблица 5 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Разработчик проекта	Получение адекватных значений термодинамических параметров для их дальнейшего анализа.
Научно – исследовательские институты	Получение адекватных термодинамических значений реакций гидрирования серо- и азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива.

В табл. 6 представлена информация о иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 6 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Расчет и анализ термодинамических параметров реакций превращения сернистых и азотистых соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива с помощью квантово-химических методов расчета.
Ожидаемые результаты проекта:	Получение адекватных значений термодинамических параметров для их дальнейшего анализа и выявления общих закономерностей.
Критерии приемки результата проекта:	Проведение термодинамического анализа реакций гидрирования для сернистых и азотистых соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива и анализ полученных данных
Требования к результату проекта:	Требование:
	Адекватные значения термодинамических параметров.
	Сравнительный анализ полученных термодинамических параметров реакций гидрирования серо- и азот содержащих соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива.
	Определение влияния положения метильного радикала в молекуле на разрыв связи C-S и C-N в молекуле бензотиофена и индола.

2. Организационная структура проекта.

На данном этапе работы необходимо решить следующие вопросы: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определить роль каждого участника в данном проекте, а также прописать функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте (табл. 7).

Таблица 7 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо-затраты, час.
1	Кислицкая Екатерина Романовна, НИ ТПУ, студентка группы 2КМ71	Разработчик проекта	Теоретические и экспериментальные исследования, расчет параметров реакций на программном комплексе Gaussian	590
2	Кривцова Надежда Игоревна, НИ ТПУ, доцент ОХИ	Руководитель проекта	Разработка технического задания, выбор направления исследований, оценка полученных результатов.	90
3	Креницына Зоя Васильевна, НИ ТПУ, Доцент отделения социально-гуманитарных наук НИ ТПУ	Эксперт проекта	Консультация по выполнению раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	2
4	Сотникова Анна Александровна, НИ ТПУ, ассистент	Эксперт проекта	Консультация по выполнению раздела «Социальная ответственность»	2
5	Макаровских Александра Викторовна, НИ ТПУ, старший преподаватель ОИЯ	Эксперт проекта	Консультация по выполнению раздела на английском языке	2
ИТОГО:	686			

3. Ограничения и допущения проекта.

Таблица 8 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	-
3.1.1. Источник финансирования	-
3.2. Сроки проекта:	10.02.2019-25.05.2019
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	05.02.2019
3.2.2. Дата завершения проекта	26.05.2019

3.3 Планирование управления научно-техническим проектом

3.3.1 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ.

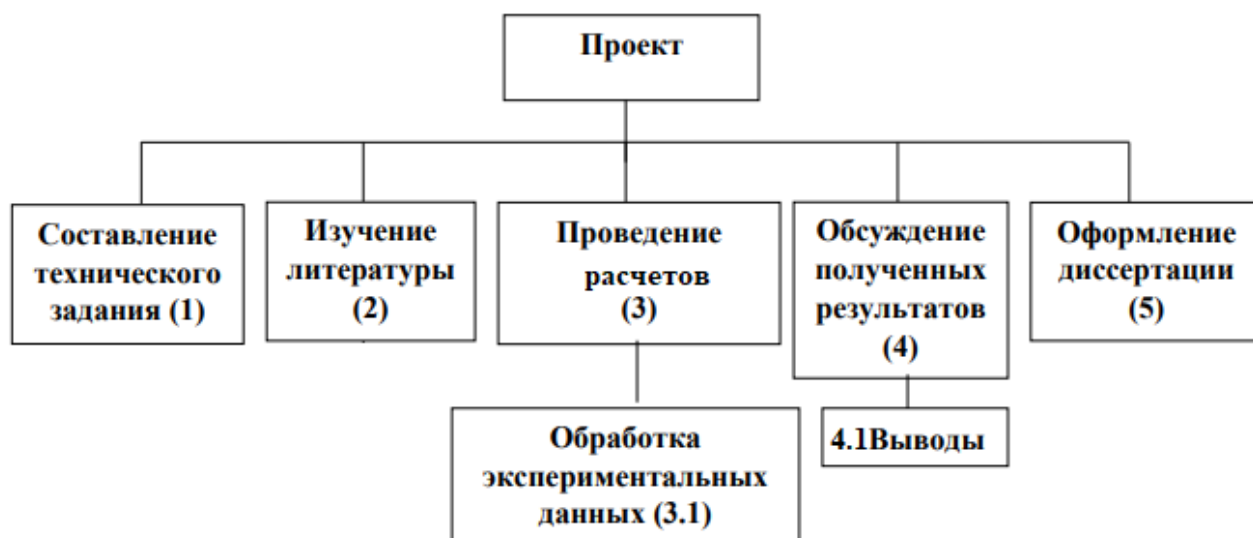


Рисунок 4 – Иерархическая структура работ по проекту

3.3.2 Контрольные события проекта

Контрольные события проекта представлены в таблице 9

Таблица 9 – Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Составление технического задания	05.02.2019	Бланк задания
2	Изучение литературы	11.02.2019	Статьи, публикации, литература
3	Проведение расчетов	16.03.2019	Таблицы
4	Обработка экспериментальных данных	13.04.2019	Таблицы, рисунки
5	Обсуждение полученных результатов	26.04.2019	Отчет о проделанной работе
6	Оформление диссертации	13.05.2019	Магистерская диссертация

3.3.3 План проекта

В таблице 10 представлен календарный план проекта.

Таблица 10 – Календарный план проекта

Код работы	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	Составление технического задания	5	05.02.2019	10.02.2019	Кривцова Н.И.
2	Изучение литературы	33	11.02.2019	15.03.2019	Кислицкая Е.Р.
3	Проведение расчетов	28	16.03.2019	12.04.2019	Кислицкая Е.Р.
3.1	Обработка экспериментальных данных	13	13.04.2019	25.04.2019	Кислицкая Е.Р., Кривцова Н.И.
4	Обсуждение полученных результатов	7	26.04.2019	04.05.2019	Кислицкая Е.Р., Кривцова Н.И.
4.1	Выводы	8	05.05.2019	12.05.2019	Кислицкая Е.Р., Кривцова Н.И.
5	Оформление диссертации	14	13.05.2019	26.05.2019	Кислицкая Е.Р.
ИТОГО:			111		

Для данной работы выбран линейный график планирования, так как работа выполняется последовательно, она характеризуется сравнительно небольшим количеством этапов и относится к простым.

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ (табл.11).

На основе табл. 10 строится календарный план-график (табл. 11)

Таблица 11 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Код работы (из ИСР)	Вид работ	Исполнители	T _{кi} ^к кал. дн.	Продолжительность выполнения работ											
				февр.			март			апрель			май		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	Составление технического задания	Руководитель	5	■											
2	Изучение литературы	Магистр	33		■	■	■	■	■						
3	Проведение расчетов	Магистр	28					■	■	■					
3.1	Обработка экспериментальных данных	Руководитель магистр	13								■	■			
4	Обсуждение полученных результатов	Руководитель магистр	7									■			
4.1	Выводы	Руководитель магистр	8											■	
5	Оформление диссертации	Магистр	14												■

■ – руководитель
 ■ – магистр

3.3.4 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением.

- **Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов)**

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода.

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прејскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3 – 5 % от цены). В эту же статью включаются затраты на оформление документации (канцелярские принадлежности, тиражирование материалов). Результаты по данной статье заносятся в табл.12.

Таблица 12 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Марка, размер	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Бумага для принтера	-	500	0,6	300
Краска для принтера	-	4	500	2000
Ручка	-	10	20	200
Тетрадь для записей	-	3	50	150
Всего за материалы				2650
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				132,5
Итого по статье C_m				2782,5

- **Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ**

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стенов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по конкретной теме. Определение стоимости спецоборудования производится по действующим прејскурантам, а в ряде случаев по договорной цене.

Таблица 13 – Расчет бюджета затрат на приобретение программного обеспечения для научной работы

№ п/п	Наименование ПО	Кол-во единиц	Цена единицы ПО, тыс.руб.	Общая стоимость оборудования, тыс.руб.
1.	Microsoft Office	1	8100	15300
2.	Программный комплекс Gaussian	1	7200	

- **Основная заработная плата**

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

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (3)$$

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

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}, \quad (4)$$

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

$T_{р}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн. (табл. 19);

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_{м} \cdot M}{F_{д}}, \quad (5)$$

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

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

$F_{д}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (табл. 14).

Таблица 14 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистр
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней (выходные дни, праздничные дни)	120	120
Потери рабочего времени		
- отпуск	28	28
- невыходы по болезни	0	0
Действительный годовой фонд рабочего времени	245	245

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_b \cdot (k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (6)$$

где Z_b – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

k_d – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);

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

Основная заработная плата руководителя (от ТПУ) рассчитывается на основании отраслевой оплаты труда. Отраслевая система оплаты труда в ТПУ предполагает следующий состав заработной платы:

1) оклад – определяется предприятием. В ТПУ оклады распределены в соответствии с занимаемыми должностями, например, ассистент, ст. преподаватель, доцент, профессор. Базовый оклад Z_b определяется исходя из размеров окладов, определенных штатным расписанием предприятия.

2) стимулирующие выплаты – устанавливаются руководителем подразделений за эффективный труд, выполнение дополнительных обязанностей и т.д.

3) иные выплаты; районный коэффициент.

Расчёт основной заработной платы приведён в табл. 15.

Таблица 15 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	З _б , руб.	k _{пр}	k _д	k _р	З _м , руб	З _{дн} , руб.	Т _р , раб. дн.	З _{осн} , руб.
Руководитель	33664	-	0,15	1,3	43763	2001	36	72022
Магистр	1906	-	-	1,3	2478	112,4	105	11812,5
Итого:	83834,5 руб.							

- Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала**

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

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}} \quad (7)$$

где $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

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

В табл. 16 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 16 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Магистр
Основная зарплата	83834,5	11812,5
Дополнительная зарплата	12575	-
Зарплата исполнителя	96409,5	11812,5
Итого по статье C _{зп}	108222	

- Отчисления на социальные нужды**

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (8)$$

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

$$C_{\text{внеб}} = 0,271 * 108222 = 29328 \text{ руб.}$$

- **Накладные расходы**

Накладные расходы составляют 80-100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (9)$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

$$C_{\text{накл}} = 0,8 * 108222 = 86577,6 \text{ руб.}$$

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НТИ результаты приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Группировка затрат по статьям

Статьи						Итого плановая себестоимость, рублей
Сырье, материалы покупные изделия и полуфабрикаты, рублей	Специальное оборудование для научных работ, рублей	Основная заработная плата, рублей	Дополнительная заработная плата, рублей	Отчисления на социальные нужды, рублей	Накладные расходы, рублей	
2782,5	15300	83834,5	12575	29328	86577,6	230398

3.3.5 Организационная структура проекта

В таблице 18 представлен выбор организационной структуры проекта.

Таблица 18 – Выбор организационной структуры научного проекта

Критерии выбора	Проектная
Степень неопределенности условий реализации проекта	Высокая
Технология проекта	Новая
Сложность проекта	Высокая
Взаимозависимость между отдельными частями проекта	Высокая
Критичность фактора	Высокая
Взаимосвязь и взаимозависимость проекта от организаций более высокого уровня	Низкая



Рисунок 5 – Проектная организационная структура проекта

3.3.6 Матрица ответственности

Степень участия в проекте может характеризоваться следующим образом:

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

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

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

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

Для распределения ответственности между участниками проекта формируется матрица ответственности (табл. 19).

Таблица 19 – Матрица ответственности

Этапы проекта	Роль/должность	Роль/должность	Роль/должность
Составление технического задания	О	-	-
Изучение литературы	И	-	-
Проведение расчетов	И	-	-
Обработка экспериментальных данных	И	О	-
Обсуждение полученных результатов	И	О	-
Выводы	И	О	-
Оформление диссертации	И	О	С

3.3.7 План управления коммуникациями проекта

План управления коммуникациями отражает требования к коммуникациям со стороны участников проекта (табл.20).

Таблица 20 – Пример плана управления коммуникациями

№ п/п	Какая информация передается	Кто передает информацию	Кому передается информация	Когда передает информацию
1.	Информация о текущем состоянии проекта	Исполнитель проекта	Руководителю проекта	Еженедельно
2.	Документы и информация по проекту	Исполнитель проекта	Руководителю проекта	Ежемесячно
3.	Отчет о проделанной работе	Исполнитель проекта	Руководителю проекта	Не позже сроков графиков контрольных точек

3.3.8 Реестр рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты (табл.21).

Таблица 21 – Реестр рисков

Риск	Вероятность наступления (1-5)	Влияние риска (1-5)	Уровень риска*	Способы смягчения риска	Условия наступления
Невыполнение заданно работы в срок	2	2	Низкий	Найти более мощное оборудование	Нехватка мощности оборудования

Из таблицы 21 видно, что уровень риска низкий, прежде всего может возникнуть из-за того, что расчеты занимают много времени и требуют достаточного мощного оборудования, следовательно, необходимо продумать возможность быстрой замены оборудования.

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

Эффективность научного ресурсосберегающего проекта включает в себя социальную эффективность, экономическую и бюджетную эффективность. Показатели общественной эффективности учитывают социально-экономические последствия осуществления инвестиционного проекта как для общества в целом, в том числе непосредственные результаты и затраты проекта, так и затраты, и результаты в смежных секторах экономики, экологические, социальные и иные внеэкономические эффекты.

3.3.9.1 Оценка сравнительной эффективности исследования

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

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

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{ri}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (10)$$

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

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

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

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

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

$$I_{ri} = \sum a_i \cdot b_i, \quad (11)$$

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

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

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

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности рекомендуется проводить в форме таблицы (табл. 22).

Таблица 22 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии \ Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,1	5	5	4
2. Удобство в эксплуатации	0,25	4	4	3
3. Энергосбережение	0,20	4	3	3
4. Надежность	0,30	4	4	4
5. Материалоемкость	0,15	5	4	4
ИТОГО:	1	4,25	3,9	3,55

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ($I_{исп.i}$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп.1} = \frac{I_{p-исп1}}{I_{финр}}, \quad I_{исп.2} = \frac{I_{p-исп2}}{I_{финр}} \text{ и т.д.} \quad (12)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность

проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных.
Сравнительная эффективность проекта (\mathcal{E}_{cp}):

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{исп.1}}{I_{исп.2}} \quad (13)$$

Таблица 23 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,99	0,99	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,25	3,9	3,55
3	Интегральный показатель эффективности	4,29	3,94	3,55
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	-	1,08	1,2

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет судить о приемлемости текущей разработки (исп.1) с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

В ходе выполнения данного раздела были определены финансовый показатель разработки, показатель ресурсоэффективности, интегральный показатель эффективности.

4 Социальная ответственность

Выполнение магистерской диссертации осуществлялось на персональном компьютере с помощью программного комплекса Gaussian. Проводился расчет и анализ термодинамических параметров реакций превращения сернистых и азотистых соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива с помощью квантово-химических методов расчета.

Персональный компьютер расположен в лабораторном помещении ОХИ. Рабочая зона оборудована системами отопления, водоснабжения, вентиляции воздуха, комбинированным освещением – сочетание естественного света из окон и искусственного. Рабочее место в аудитории представляет собой стол с находящимся на нем монитором и системным блоком ЭВМ и офисный стул. Рабочее место – стационарное, оборудованное компьютером, соответствует требованиям [22].

4.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

При выполнении научно-исследовательской работы необходимо следовать требованиям СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 - Гигиенические требования к персональным электронно - вычислительным машинам и организации работы. Согласно [22], для обучающихся длительность работы за компьютером допускается до 3 академических часов с суммарным временем непосредственной работы не более 50 % от общего времени учебных занятий.

После каждого академического часа занятий с компьютером следует устраивать перерывы длительностью 15 - 20 мин с обязательным выходом из помещения (кабинета) и организацией сквозного проветривания.

При размещении рабочих мест расстояние между рабочими столами с видеомониторами (в направлении тыла поверхности одного видеомонитора и экрана другого видеомонитора), должно быть не менее 2,0 м, а расстояние между боковыми поверхностями видеомониторов - не менее 1,2 м.

Рассматриваемая работа пользователя ПК относится к категории тяжести работ 1а (легкая) и характеризуется интенсивностью энергозатрат до 120 ккал/ч (до 139Вт). Данная категория работ выполняется сидя и сопровождается незначительным физическим напряжением.

4.2 Производственная безопасность

Возможные вредные и опасные факторы, которые могут возникнуть при проведении исследований, представлены в таблице 24.

Таблица 24 – Опасные и вредные факторы при исследовании

Источник фактора	Факторы		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
1.Микроклимат	+		СанПиН 2.2.4.548-96 "Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений"
2. Освещение	+		СНиП 23-05-95 Естественное и искусственное освещение.
3.Напряженность	+		СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно - вычислительным машинам и организации работы: санитарно- эпидемиологические правила и нормативы
4.Система вентиляции	+		СНиП 41-01-2003 Отопление, вентиляция и кондиционирования
5. Электромагнитное излучение	+		СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно - вычислительным машинам и организации работы
6. Поражение электрическим током		+	ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
7.Возникновение пожара		+	ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

4.2.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

4.2.1.1 Неудовлетворительные показатели микроклимат

Метеорологические условия рабочей среды (микроклимат) оказывают влияние на процесс теплообмена и характер работы. Длительное воздействие на человека неблагоприятных метеорологических условий резко ухудшает его самочувствие, снижает производительность труда и приводит к заболеваниям. Высокая температура воздуха способствует быстрой утомляемости работающего, может привести к перегреву организма, тепловому удару или профзаболеванию. Низкая температура воздуха может вызвать местное или общее охлаждение организма, стать причиной простудного заболевания либо обморожения [23].

Влажность воздуха оказывает значительное влияние на терморегуляцию организма человека. Высокая влажность при высокой температуре воздуха способствует перегреванию организма, при низкой же температуре она усиливает теплоотдачу с поверхности кожи, что ведет к переохлаждению организма. Низкая влажность вызывает пересыхание слизистых оболочек дыхательных путей работника.

В производственных помещениях, в которых работа с использованием ПЭВМ является вспомогательной, температура, относительная влажность и скорость движения воздуха на рабочих местах должны соответствовать действующим санитарным нормам микроклимата производственных помещений [22].

В связи с тем, что рассматриваемая работа пользователя ПК относится к категории тяжести работ 1а (легкая) и характеризуется интенсивностью энергозатрат до 120 ккал/ч (до 139Вт), то оптимальные характеристики микроклимата для данной тяжести работ приведены в таблице 25.

Таблица 25 – Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений [24]

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Ia (до 139)	22-24	60-40	0,1
Теплый	Ia (до 139)	23-25	60-40	0,1

В компьютерном классе, где проводилось исследование, температура воздуха не измеряется и нигде не фиксируется. В данном помещении установлены пластиковые окна, которые достаточно хорошо держат тепло, в результате чего зимой преобладает сухой воздух в помещении, а летом в значительной степени душно.

4.2.1.2 Недостаточное освещение рабочей зоны

Обеспечивает зрительное восприятие, дающее около 90 % информации об окружающей среде, влияет на тонус центральной и периферической нервной системы, на обмен веществ в организме, его иммунные и аллергические реакции, на работоспособность и самочувствие человека. Недостаточное освещение рабочего места затрудняет длительную работу, вызывает повышенное утомление и способствует развитию близорукости.

Излишне яркий свет снижает зрительные функции, приводит к перевозбуждению нервной системы, уменьшает работоспособность, нарушает механизм сумеречного зрения. Воздействие чрезмерной яркости может вызывать фото ожог глаз и кожи, кератиты, катаракты и другие нарушения [23].

Нормируемыми параметрами для систем искусственного освещения являются: величина минимальной освещенности L_{don} , допустимая яркость в поле зрения L_{don} , а также показатель ослепленности P и коэффициент пульсации K_n [25].

Для работы в помещениях с использованием компьютера следует предусматривать комбинированное освещение, то есть сочетание естественного света из окон и искусственного излучаемого лампами. Освещенность на поверхности стола в зоне размещения рабочего документа должна быть 300 - 500 лк. Освещение не должно создавать бликов на поверхности экрана. Освещенность поверхности экрана не должна быть более 300 лк [22].

Так как научно-практические работы на компьютере требуют достаточно высокой точности концентрации внимания, то повышены требования к передаче цветов освещением, поэтому в помещении, где проводилось исследование, применяются лампы типа ЛХБ, ЛД, ЛДЦ.

В случае несвоевременно замены перегоревших ламп в компьютерном классе, где проводилось исследование, будет недостаточно освещения, тем более в вечерние академические часы, так как будет отсутствовать естественный свет из окон.

4.2.1.3 Напряженность рабочего процесса

Работа за персональным компьютером вызывает значительное напряжение функций зрительного аппарата. Продолжительная работа с ПК в диалоговом режиме может привести к снижению концентрации внимания и работоспособности, нарушению сна, ухудшению эмоционального состояния. Для снижения вредности необходим сбалансированный режим работы с персональным компьютером. Расстояние от экрана монитора до глаз пользователя должно быть 60-70 см, но не меньше 50 см [22]. Конструкция должна предусматривать регулирование яркости и контрастности.

Для обучающихся длительность работы за компьютером допускается до 3 академических часов с суммарным временем непосредственной работы не более 50 % от общего времени учебных занятий.

После каждого академического часа занятий с компьютером следует устраивать перерывы длительностью 15 - 20 мин с обязательным выходом из помещения (кабинета) и организацией сквозного проветривания.

4.2.1.4 Неудовлетворительная работа системы вентиляции

Чистый воздух в помещении – это очень важно, но обеспечить и поддерживать его чистоту не так уж и просто, поскольку загрязняющих факторов достаточно много. Когда человек дышит, он естественным образом выделяет углекислый газ, именно поэтому в помещениях, которые долго не проветриваются и не имеют вентиляции, со временем становится душно. Увеличение уровня углекислого газа ведет к появлению головной боли, разбитости, общей слабости, снижению концентрации внимания, работоспособности и так далее. Есть много факторов влияющих на здоровье сотрудников в офисе.

Если в помещении не создана система вентиляции, то высокий уровень углекислого газа будет не единственной проблемой. Также в помещении будут накапливаться различные аллергены, которые могут привести к появлению дерматитов, аллергического насморка, а со временем привести и к развитию бронхиальной астмы. Источником аллергенов являются бумага, пыль, офисная техника и так далее.

Согласно [22] рабочие места с компьютером в помещениях должны размещаться в изолированных кабинах с организованным воздухообменом, следовательно, должны оборудоваться системами отопления, кондиционирования воздуха или эффективной приточно-вытяжной вентиляцией, чтобы поддерживать заданные показатели микроклимата.

В компьютерном помещении, где проводилось исследование, отсутствует кондиционер, следовательно, в летнее время в помещении достаточно душно.

4.2.1.5 Воздействие электромагнитного излучения

Одним из наиболее вредных факторов является электромагнитное излучение от компьютера, которое при превышении допустимых уровней оказывает вредное влияние на нервную, иммунную, эндокринную системы человека. Наиболее подвержены влиянию электромагнитному излучению кровеносная система, головной мозг, глаза, иммунная и половая системы. Согласно [22,26] допустимые уровни напряженности электрических полей в диапазоне частот 5Гц-2кГц, создаваемых компьютером на рабочем месте пользователя составляет 25 В/м, плотность магнитного потока – 250 нТл.

4.2.1.6 Поражение электрическим током

Сила поражения и тяжесть зависит от многих факторов: мощности разряда, от времени воздействия, от характера тока от состояния человека — состояние здоровья, возраст, влажности тела, а также от места соприкосновения и пути прохождения тока по организму.

Источниками электрической опасности могут являться:

- оголенные части проводов или отсутствие изоляции;
- замыкания;
- статическое напряжение.

В результате поражения электрическим током возможно местное поражение тканей и органов электрическим током: ожоги, поражение глаз воздействием на них электрической дуги (электроофтальмия), механические повреждения (разрыв тканей).

4.2.1.7 Возникновение пожара

Ситуации, которые могут стать причиной пожара:

- замыкание электроприборов;

- курение в запрещенных местах;
- неосторожное обращение с легкогорючими и легковоспламеняющимися веществами;
- неправильное хранение макулатуры;
- неисправность нагревательных приборов;
- не соблюдение правил безопасности.

Все помещения, где размещены компьютеры, должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

4.2.2 Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов

4.2.2.1 Неудовлетворительные показатели микроклимат

Для того чтобы создать необходимые метеорологические условия рабочей зоны и предотвратить различные переохлаждения и перегревания организма в небольших помещениях устанавливают кондиционеры. С помощью кондиционирования воздуха в закрытых помещениях можно поддерживать необходимую температуру, а также скорость движения воздуха.

После каждого академического часа занятий с компьютером следует устраивать перерывы длительностью 15 - 20 мин с обязательным выходом из помещения (кабинета) и организацией сквозного проветривания.

4.2.2.2 Недостаточное освещение рабочей зоны

Для обеспечения нормируемых значений освещенности в помещениях для использования компьютера следует проводить чистку стекол оконных рам и светильников не реже двух раз в год и проводить своевременную замену перегоревших ламп.

Также вместо люминесцентных ламп рекомендуется использовать лампы с меньшим коэффициентом пульсации K_n , например, светодиодные или галогенные, чтобы снизить нагрузку на органы зрения.

4.2.2.3 Напряженность рабочего процесса

Для снижения вредности необходим сбалансированный режим работы с персональным компьютером. Расстояние от экрана монитора до глаз пользователя должно быть не меньше 50 см. Конструкция должна предусматривать регулирование яркости и контрастности. Максимальное время работы за компьютером не должно 3 академических часов с суммарным временем непосредственной работы не более 50 % от общего времени учебных занятий.

Для предупреждения развития переутомления при работе за компьютером необходимо проводить упражнения для глаз через каждые 20-25 мин работы, а при появлении зрительного дискомфорта, выражающегося в быстром развитии усталости глаз, рези, мелькании точек перед глазами и т.п., упражнения для глаз проводятся самостоятельно и раньше указанного времени [22].

4.2.2.4 Неудовлетворительная работа системы вентиляции

Для предотвращения возникновения различных видов проявления аллергии после каждого академического часа занятий с компьютером следует устраивать перерывы длительностью 15 - 20 мин с обязательным выходом из помещения (кабинета) и организацией сквозного проветривания. Также следует проводить чистку кондиционером, если они имеются на рабочем месте.

4.2.2.5 Воздействие электромагнитного излучения

Для защиты от излучений оптического диапазона и электромагнитных полей компьютера рекомендовано применять приэкранные защитные фильтры мониторов, которые будут снижать уровень напряженности электрического и электромагнитного поля, повышать контрастность изображения и уменьшать блики. Нейтрализаторы электрических полей помогут снизить уровень электрического поля.

При размещении рабочих мест с компьютерами следует учитывать расстояние между рабочими столами с видеомониторами (в направлении тыла поверхности одного видеомонитора и экрана другого видеомонитора), должно быть не менее 2,0 м, а расстояние между боковыми поверхностями видеомониторов - не менее 1,2 м.

4.2.2.6 Поражение электрическим током

Для обеспечения защиты от поражения электрическим током необходимо применять следующие способы и средства [27]:

- безопасное расположение токоведущих частей;
- изоляцию токоведущих частей (рабочую, дополнительную);
- малое напряжение;
- предупредительную сигнализацию.

Для обеспечения защиты от поражения электрическим током при прикосновении к металлическим нетокведущим частям, которые могут оказаться под напряжением в результате повреждения изоляции, применяют следующие способы [27]:

- система защитных проводов;
- электрическое разделение сети;
- контроль изоляции;

- компенсация токов замыкания на землю;

4.2.2.7 Возникновение пожара

В каждом рабочем помещении должны быть в наличии огнетушители и песок, а в помещениях с огнеопасными и легковоспламеняющимися веществами – дополнительные средства пожаротушения [28].

В помещении на видном месте должен быть вывешен план эвакуации сотрудников в случае возникновения пожара.

Все сотрудники должны быть обучены правилам обращения с огне- и взрывоопасными веществами, газовыми приборами, а также должны уметь обращаться с противоголозом, огнетушителем и другими средствами пожаротушения, имеющимися в лаборатории.

В помещениях с компьютерами и в непосредственной близости от них (в коридорах, под лестницами) запрещается хранить горючие материалы и устанавливать предметы, загромождающие проходы и доступ к средствам пожаротушения, использовать нагревательные приборы.

Курить разрешается только в отведенном и оборудованном для этой цели месте.

Каждый сотрудник, заметивший пожар, задымление или другие признаки пожара обязан [29]:

- немедленно вызвать пожарную часть по телефону;
- принять меры по ограничению распространения огня и ликвидации пожара;
- поставить в известность преподавателя, который в свою очередь должен известить сотрудников, принять меры к их эвакуации и ликвидации пожара.

Для ликвидации небольших очагов пожара на территории объекта имеются первичные средства тушения пожара – огнетушители, ящики с песком, асбестовые одеяла (кошмы).

4.3 Экологическая безопасность

Объект исследования непосредственно не является угрозой для окружающей среды, но материалы из которых производится оборудование для проведения исследования, в частности компьютер и его комплектующие, наносит серьезное негативное воздействие на экологию при дальнейшей своей утилизации.

Огромное количество производства персональных компьютеров стало причиной новой глобальной проблемой, а именно, проблемой утилизации компьютерной техники. Ситуацию усугубляет тот факт, что непосредственное устаревание компьютерной техники происходит гораздо быстрее, чем в любой другой отрасли [30].

Выбрасывание не переработанной компьютерной техники ведет к загрязнению почвы, а при соединении с некоторыми веществами, под воздействием тепла и водной коррозии некоторые составляющие компьютеров превращаются в токсичные вещества, которые загрязняют почву и атмосферу.

Компьютерные устройства содержат бромированные огнестойкие добавки и другие токсины. Помимо этого, тысячи компонентов, входящих в компьютерные устройства, содержат бром и хлор. Кроме того, целый ряд мониторов оснащены светодиодной подсветкой, в которой используется ртуть, а их стекло содержит мышьяк. Данные компоненты считаются не опасными в процессе эксплуатации компьютерной техники [30].

В современных компьютерах до 95% всех материалов пригодны для повторного использования и только 5% отправляются на свалки или организации по переработке твердых бытовых отходов. При правильно организованном процессе себестоимость переработки компьютерной техники относительно невелика, но положительный эффект от данной процедуры для окружающей среды значительный.

4.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Причиной чрезвычайной ситуации может быть вовремя непотушенный очаг возгорания или же перегрев компьютерной техники, в результате чего устройство начинает тлеть и выделять вредные вещества, что может привести к отравлению.

Меры по предотвращению возникновения чрезвычайных ситуаций:

В целях обеспечения надежности и безопасности работы, предусматривается ряд мероприятий, обеспечивающих безопасное ведение технологического процесса [31]:

- оснащение кабинета средствами противоаварийной защиты, предупреждающими об отклонениях от норм технологического режима;
- наличие подъездов пожарной техники;
- наружное пожаротушение обеспечивается от системы пожарного водоснабжения;
- выполнена защита зданий, сооружений, аппаратов, оборудования и трубопроводов от вторичных проявлений молний и статического электричества;
- предотвращение взрывов в помещениях с нормальной средой, вследствие проникновения горючих газов и паров из соседней лаборатории, обеспечивается приточными и вытяжными вентиляционными системами;

Средства пожаротушения:

1. Вода – наиболее доступное средство для тушения пожаров в лаборатории. Применяется для тушения твердых горючих материалов – дерева, бумаги, резины, тканей, одежды, а также хорошо растворяющихся в воде горючих жидкостей – ацетона, низших спиртов, органических кислот. Эффективность тушения пожара водой повышается при подаче ее в зону горения в виде распыленных струй. Водой нельзя тушить электрооборудование и электропроводку, находящиеся под напряжением, вещества способные вступить с водой в химическую реакцию, а также материалы и документы, которые имеют материальную ценность;

2. Асбестовое полотно – применяют для тушения веществ и материалов, горение которых не может происходить без доступа воздуха, но только в тех случаях, когда площадь горения не велика;

3. Сухой песок – рекомендуется применять при загорании небольших количеств ГЖ, ЛВЖ и твердых веществ, в том числе тех, которые нельзя тушить водой. В соответствии с нормами противопожарной безопасности, наличие песка обязательно в каждом лабораторном помещении. Песок хранят в ящиках, снабженных совком.

Порошковые огнетушители (ОП-5, ОП-10) и углекислотные (ОУ-3, ОУ-10) являются одними из самых эффективных средств пожаротушения. Они не повреждают оборудование, нетоксичны и неэлектропроводные и предназначены для тушения электрооборудования, находящихся под напряжением до 1000 вольт.

Заключение

В результате выполнения выпускной квалификационной работы был изучен процесс гидроочистки дизельного топлива, а также рассчитаны и проанализированы термодинамические параметры реакций превращения сернистых и азотистых соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива с помощью квантово-химических методов расчета.

Также данная работа была рассмотрена со стороны финансового менеджмента, ресурсоэффективности, ресурсосбережения и социальной ответственности.

На основании проведенного исследования были сформулированы следующие выводы:

Анализируя, полученные термодинамические параметры, реакций гидрирования серо- и азотсодержащих соединений, очевидно, что процесс гидроочистки дизельного топлива протекает с выделением теплоты, то есть реакции экзотермические ($\Delta H < 0$). Значения энергии Гиббса отрицательные, то процесс является необратимым и самопроизвольным. Наиболее реакционноспособными соединениями среди сернистых соединений являются сульфиды ($\Delta G = -159,32$ кДж/моль), а среди азотистых соединений – пиррол ($\Delta G = -107,24$ кДж/моль). Изменение энтропии в результате реакций уменьшалось, то есть в ходе реакции объем системы тоже будет уменьшаться.

Проведя сравнительный анализ между молекулами бензотиофена и индола, имеющих похожую структуру, с различным положением радикала СН_3 было выявлено, что чем ближе находится метильный радикал к гетероатому в молекуле, тем труднее происходит гидрогенолиз и тем устойчивее является соединение. Энергия Гиббса бензотиофена с различным положением метильного радикала изменяется от $-88,84$ до $-108,22$ кДж/моль, а ΔG индола, 2-метилиндола и его изомеров находится в пределах от $-44,23$ до $-77,16$ кДж/моль. В результате реакционная способность серосодержащих веществ выше по сравнению с азотсодержащими соединениями, так как больше отрицательная величина ΔG .

Рассчитан интегральный показатель эффективности (4,29), интегральный показатель ресурсоэффективности (4,25), а также интегральный финансовый показатель разработки (0,99). Полученные значения позволяют судить о приемлемости текущей разработки с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

Были анализированы вредные и опасные факторы, которые могут повлиять на результат выполнения работы.

Список публикаций

1. Кислицкая Е. Р. Динамика общего содержания серы в процессе гидроочистки дизельного топлива / Е. Р. Кислицкая; научный руководитель Н. И. Кривцова // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета, 17–20 мая 2016 г., г. Томск. — Томск: Изд-во ТПУ, 2016. — [С. 351-352].

2. Кислицкая Е. Р. Термодинамический анализ превращения сернистых соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива / Е. Р. Кислицкая; научный руководитель Е. В. Попок // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXII Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 155-летию со дня рождения академика В.А. Обручева, 135-летию со дня рождения академика М.А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы, и 110-летию первого выпуска горных инженеров в Сибири, Томск, 2-7 апреля 2018 г.: в 2 т. — Томск : Изд-во ТПУ, 2018. — Т. 2. — [С. 401-403].

Список используемых источников

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С.А. Ахметов. - Уфа: Изд-во Гилем, 2002. – 672с.
2. Попов С.Н. Химия нефти и газа / С.Н. Попов. – Львов: Изд-во Львовского университета, 1960. – 376с.
3. Орочко Д.И. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке / Д.И. Орочко, А.Д. Сулим, Л.Н. Осипов. - Москва: Изд-во Химия, 1971. – 352с.
4. Николаев А.В. Газохроматографическое определение серосодержащих компонентов дизельного топлива с использованием твердофазной экстракции и фракционного элюирования / А.В. Николаев, Л.А. Карцова, В.А. Даванков. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2011. – с.459-466.
5. Азев В.С. Влияние соединений серы на противоизносные свойства дизельных топлив / В.С. Азев, А.В. Середа. – Москва: Изд-во ТУМА ГРУПП, 2009. – с.23-27.
6. Солодова Н.Л. Получение низкозастывающих малосернистых дизельных топлив / Н.Л.Солодова, Е.Е. Хамзин, Е.А.Емельянычева. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. – с.214-217.
7. Влияние некоторых гетероатомных органических соединений на термоокислительные свойства высокогидроочищенного дизельного топлива / В.Д. Зинин, А.Б. Романовская, Н.Д. Зинина, А.А. Щепалов, Д.Ф.Гришин. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2012. – с.75-81.
8. Капустин В.М. Технология переработки нефти / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. – Москва: Изд-во КолосС, 2007. – ч.2. –334с.
9. Баннов П.Г. Технология переработки нефти / П.Г. Баннов. – Москва: Изд-во ЦНИИТЭнефтехим, 2000. – 224с.
10. Аспель Н.Б. Гидроочистка моторных топлив / Н.Б. Аспель, Г.Г. Демкина. – Санкт-петербург: Изд-во Химия, 1977. – 160с.

- 11.Эрих В.Н. Химия и технология нефти / В.Н. Эрих, М.Г. Расина, М.Г. Рудин. – Санкт-Петербург: Изд-во Химия, 2-ое издание, 1977. – 424с.
- 12.Зуйков А.В. Влияние параметров процесса гидроочистки на степень обессеривания и гидрирования полициклических ароматических углеводородов / А.В. Зуйков, Е.А. Чернышева, Ю.В. Сидоров. – Москва: Изд-во РГУ нефти и газа И.М. Губкина, 2012. – с.130-139.
- 13.Филимонова Е.И. Основы технологии переработки нефти / Е.И. Филимонова. – Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2010. – 171с.
- 14.Кожемякин М.Ю. Гидроочистка дизельного топлива / М.Ю. Кожемякин, Е.И. Черкасов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2015. – с.28-30.
- 15.Солодова Н.Л. Катализаторы гидроочистки / Н.Л. Солодова, А.Р. Нурмухаметова. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2017. – Т.2. –с.53-60.
- 16.Солодова Н.Л. Гидроочистка топлив / Н.Л. Солодова, Н.А. Терентьева. – Казань: Изд-во КГТУ, 2008. – 103с.
- 17.Комплексный анализ сырья гидроочистки дизельного топлива / Н. Н. Томина, А. А. Пимерзин, Е. О. Жилкина, Ю. В. Еремина. – Москва: Изд-во Наука, 2009. – с.130-136.
- 18.Гидрогенизационные процессы нефтепереработки и физико-химические методы анализа получаемых продуктов: учебное пособие / А.А. Пимерзин, Н.Н. Томина, Н.М. Максимов, Ю.В. Еремина, С.А. Антонов. – Самара: Изд-во СГТУ, 2012. –167с.
19. Магеррамов А.М. Нефтехимия и нефтепереработка / А.М. Магеррамов, Р.А. Ахмедова, Н.Ф. Ахмедова. – Баку: Изд-во Баку университеты, 2009. – 660с.
- 20.Барановский В.И. Квантовая механика и квантовая химия: учебное пособие / В.И. Барановский. – Москва: Изд-во Академия, 2008. – 384 с.
- 21.Gaussians'03 online manual. – 2003. [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: www.gaussian.com/](http://www.gaussian.com/).
- 22.Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы: санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03: утверждены Главным

государственным санитарным врачом Российской Федерации 13
июня 2003 г. (с изменениями от 21 июня 2016 г.) Москва [Электронный
ресурс]. – Режим доступа [www.URL: http://docs.cntd.ru/document/901865498](http://docs.cntd.ru/document/901865498).

23. Кукин П. П. Безопасность технологических процессов и производств: учебное пособие / П.П. Кукин, В.Л. Лапин, Н.Л. Пономарев, Н.И. Сердюк. – Москва: Изд-во Высш. Шк, 5-е изд., 2009. – 335 с.
24. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений: санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.4.548-96: утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России от 1 октября 1996 г., № 21. Москва [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: http://docs.cntd.ru/document/901704046..](http://docs.cntd.ru/document/901704046..)
25. Естественное и искусственное освещение: санитарные нормы и правила СНиП 23-05-95 утверждены Постановлением Минстроя России от 2 августа 1995 г. № 18-78. Москва [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: http://docs.cntd.ru/document/871001026](http://docs.cntd.ru/document/871001026).
26. ГОСТ 12.1.002–84. Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни и требования к проведению контроля на рабочем месте – введ. 01.01.1986. – Москва: Стандартинформ, 2009. – 7 с.
27. ГОСТ 12.1.019–79 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: http://files.stroyinf.ru/Data1/4/4661/](http://files.stroyinf.ru/Data1/4/4661/).
28. ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: http://docs.cntd.ru/document/9051953](http://docs.cntd.ru/document/9051953).
29. ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: http://docs.cntd.ru/document/1200003611](http://docs.cntd.ru/document/1200003611).
30. Электронная библиотека Vuzlit [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: http://files.stroyinf.ru/Data1/4/4661/](http://files.stroyinf.ru/Data1/4/4661/).

31. Федеральный закон от 22 июля 2008 г. N123-ФЗ Технический регламент о требованиях пожарной безопасности [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_148963/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_148963/).
32. Ed Palmer Clean diesel hydrotreating / Ed Palmer, Stan Polcar, Anne Wong [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: https://ru.scribd.com/document/171333927/2009-03-CleanDieselHydroPTQ-Mustang](https://ru.scribd.com/document/171333927/2009-03-CleanDieselHydroPTQ-Mustang).
33. Mathematical modeling of diesel fuel hydrotreating / A Tataurshikov, E Ivanchina, N Krivtsova, A Syskina. – Tomsk [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: https://www.researchgate.net/publication/283686135_Mathematical_modeling_of_diesel_fuel_hydrotreating](https://www.researchgate.net/publication/283686135_Mathematical_modeling_of_diesel_fuel_hydrotreating).
34. Diesel Hydrotreating Process [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: https://ru.scribd.com/document/257782550/Diesel-Hydrotreating-Process](https://ru.scribd.com/document/257782550/Diesel-Hydrotreating-Process).
35. Cesar G. Pernaletе Hydrotreating / Cesar G. Pernaletе, José F. Arevalo [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/hydrotreating](https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/hydrotreating).

Приложение I

(справочное)

Раздел 5

Thermodynamic analysis of the transformation of sulphur containing and nitrogen containing compounds in the process of diesel fuel hydrotreating

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2KM71	Кислицкая Екатерина Романовна		

Консультант – лингвист отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ст. преподаватель	Макаровских А.В.	-		

Hydrotreating process of diesel fuel

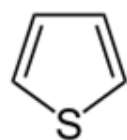
Hydrotreating is the catalytic process to remove sulphur along with nitrogen and oxygen in the presence of hydrogen at high pressure and temperature.

The Hydrotreating process has a very important function for petrochemical industry, because this process helps to remove many impurities from petroleum distillates, for example, sulphur and nitrogen compound, thus helping to improve fuel and improve its operational properties in the early stages of processing. In particular, this process allows reducing the corrosivity of fuels and their tendency to form precipitation, as well as reducing the amount of toxic gas emissions into the environment. Also important reason for removing sulfur from the naphtha streams within a petroleum refinery is that sulfur, even in extremely low concentrations, poisons the noble metal catalysts (platinum and rhenium) in the catalytic reforming units that are subsequently used to upgrade the octane rating of the naphtha streams. Accordingly catalysts will be protecting from poisoning by non-hydrocarbon compounds for further secondary processing. Thus, the yield and quality of raw materials increases and atmospheric pollution with sulfur oxides significantly decreases [1].

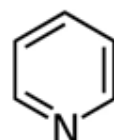
The main types of sulfur and nitrogen compounds of diesel fuel

Middle distillates contain various types of sulphur species, including mercaptans, sulphides, thiophenes and aromatic sulphur compounds. Sterically hindered dibenzothiophenes are a group of aromatic sulphur compounds that are among the most difficult to remove when hydrotreating to very low sulphur levels. This is particularly true for diesel fuels that contain significant quantities of cracked stocks, such as FCC light cycle oil (LCO), which contains a large concentration of aromatic sulphur compounds. The effective removal of these species requires tailored catalysts and process conditions, as well as consideration of other factors such as feed nitrogen content and aromatics equilibrium [32].

Nitrogen compounds contain heterocyclic compounds both with a nitrogen atom in one, less often in two, of the rings, and with a total number of rings up to three, for example, pyridine, pyrrole. The presence of nitrogenous compounds in diesel fuel promotes low color stability and the formation of insoluble precipitates.



thiophene



pyridine

Flow chart of diesel fuel hydrotreating

The raw material of the diesel fuel hydrotreating process is a straight-run diesel fraction boiling away from low sulphur, sulphur and high sulphur oil within 180-330 °C, 180-360 °C and 240-360 °C [8].

The main product of the hydrotreating process is stable hydrogenate, the yield of which is 97% (wt.), gasoline - up to 1.5% (wt.), hydrocarbon gas - up to 0.7% (wt.), hydrogen sulfide - up to 2.5%. (wt.).

The diesel hydrotreatment unit consists of the following units:

- reactor unit;
- stabilization unit;
- unit of purification of circulating make-up hydrogen gas from hydrogen sulfide with a solution of monoethanolamine (MEA);
- regeneration unit of the MEA solution.

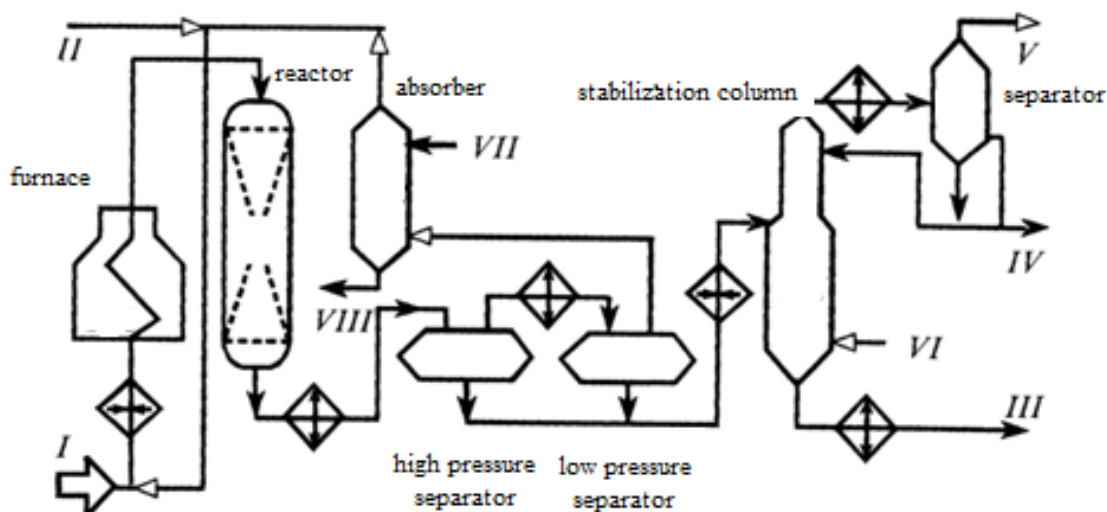


Figure I.1 - Schematic diagram of the installation of hydrotreating diesel fraction [1]:

I-feedstock; II — make-up hydrogen gas; III — hydrogenate; IV— gasoline; V — hydrocarbon gas; VI — vent gas; VII — regenerated monoethanolamine; VIII— monoethanolamine for regeneration.

The liquid feedstock is mixed with make-up hydrogen gas and fed into a heat exchanger, where the mixture is preheated and goes into furnace where it is brought to the temperature of reaction and fed into a fixed bed catalytic reactor.

The reactor effluent is separated in a high pressure separator into liquid and recycled hydrogen. The liquid is then flashed into the low pressure separator, producing a gas which is sent to purification of circulating make-up hydrogen gas from hydrogen sulfide with a solution of monoethanolamine and a liquid which is sent to a stabilization column which produce gases, gasoline and hydrotreated diesel.

A certain hydrogen partial pressure should be maintained in the reactors by recycling un-reacted hydrogen and adding a make-up hydrogen to compensate for the amount consumed.

Influence of technological parameters on the process of hydrotreating

The operating conditions of the hydrotreating processes include:

- pressure;
- temperature;
- feed flow rate;
- H₂/HC ratio.

The hydrogen partial pressure must be greater than the hydrocarbon partial pressure. High pressure and high hydrogen flow rate (make-up and recycle hydrogen gas) would insure that. The heavier the initial diesel fuel and the more unsaturated hydrocarbons in it, the higher should be the partial pressure of hydrogen in the hydrogen containing gas at the entrance to the reactor. Increasing hydrogen partial pressure improves the removal of sulphur and nitrogen compounds and reduces coke formation, thus catalyst viability increases.

Higher temperatures will increase the reaction rate constant and improve the kinetics. However, excessive temperatures will lead to thermal cracking and coke formation.

The authors of the work [33] establish that with the increase in temperature of hydrotreating the reaction rate constants of all sulphur compound group hydrogenolysis rise. The reaction rate constants of benzothiophene hydrogenolysis have the greatest values. It is possibly caused by their initially high content in the initial diesel fuel and also easy hydrogenation of C₂-C₃ bonds. The smallest values of reaction rate constants are noted at the most substituted C₃- dibenzothiophene homologues.

The increase in the rate of the feedstock leads to decreasing in the contact time during the vapor-phase process and leads to decreasing in the intensity of catalytic and thermal reactions. However, this reduces the consumption of hydrogen and the formation of coke on the catalyst surface [10].

The desulfurization, denitrogenation, and deoxygenation reactions consume hydrogen. Hydrogen, H₂, also saturates olefins and aromatics and prevents coking or

condensation of hydrocarbon on hydrotreating catalyst. Coking essentially as hydrocarbons burning and leaving carbon residue on the active sites of the catalyst prevents catalyst from carrying out the required hydrotreating reactions or catalyst deactivation. H_2/HC ratio is the amount of make-up + recycle hydrogen divided by barrels of feed. Hydrogen is a feed source for several units in the refinery. Refineries are often H_2 limited or do not have enough hydrogen to meet the needs of all H_2 consumers. Hydrogen is generated in the refinery's catalytic reforming or steam methane reforming units or purchased from an outside provider. The H_2 to HC ratio must be optimized not only to meet the needs of the hydrotreating reactions and to maintain catalyst life but also to ensure profitability for the refinery [34].

Catalysts of hydrotreating process

In the industry alumocobaltmolybdenum (ACM) or alumonickelmolybdenum (ANM) catalysts are used for the process of diesel fuel hydrotreating. They have a high mechanical strength. Also these catalysts are resistant to poisons and remain active for a long period of time [11].

Alumocobaltmolybdenum catalysts are characterized as catalysts of a high selectivity concerning the C – S bond breaking reactions. The C – C bond breaking or saturation of the aromatic rings hardly ever leak. In reactions of breaking C – S bonds, this type of catalyst has a high activity, as well as a fairly good thermal stability, which as a result increases its lifetime. The main superiority of ACM catalyst is resistance directly to potential catalytic poisons. The catalyst has a high activity in saturation reactions of unsaturated compounds, breaking of C – N, C – O bonds. This type of catalyst is used for hydrotreatment of all petroleum fractions [13].

The alumonickelmolybdenum catalyst has a lower activity in saturation reactions of unsaturated compounds, but it has a higher activity in terms of saturation of aromatic hydrocarbons (approximately 10-50% compared to AKM), as well as hydrogenation of nitrogenous compounds (10-18% higher). Despite the fairly good performance, the catalyst loses its high initial activity relatively quickly.

The catalyst of hydrotreating process consists of three components: an acidic, dehydro-hydrogenating and a binder, which directly provides mechanical strength and a porous structure. The hydrogenation function performed by cobalt oxide CoO or nickel oxide NiO and molybdenum trioxide MoO₃. Acid and binding functions are performed by aluminum oxide Al₂O₃ or aluminosilicates. Before starting the process, the catalyst must first be subjected to activation in a stream of hydrogen and hydrogen sulfide, converting it from the oxide form to the sulphide one, thereby causing the activity of the catalyst.

In the process of hydrotreating coke, sulfur and metals, which quickly leads to a loss of activity, deposit on the catalyst. As a result, the aging process of the catalyst takes place. The main reasons of aging of the catalyst and loss of its initial activity is increasing sulfur in the hydrotreating product.

The reasons that can lead to loss of catalyst activity:

- catalyst composition change;
- loss of active component of the catalyst;
- high temperature.

New supports for hydrotreating catalysts have been recently studied and titania-alumina mixed oxides are among the ones found to be promising for the production of more active catalysts. However, knowledge of the preparation parameters which control the physical and chemical properties of these supports is still limited, when compared to the one available for more conventional carriers, like alumina or silica-alumina. Growing interest is being devoted to use of sol-gel methods for the preparation of mixed oxides, due to the possibility of obtaining higher surface areas and purity, better control of pore volume and pore size distribution and a more homogeneous distribution of the elements in the solid [35].

Chemistry of diesel fuel hydrotreating process

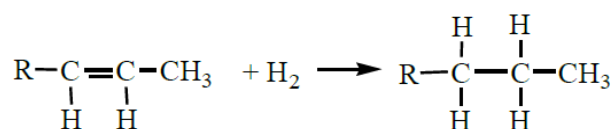
Hydrotreating achieves a lot of objectives such as removing impurities, namely sulphur, nitrogen and oxygen for the control of a final product specification or for the

preparation of feed for further processing or removal of metals, usually in a separate guard catalytic reactor when the organ metallic compounds are hydrogenated and decomposed, resulting in metal deposition on the catalyst pores and also saturation of olefins and their unstable compounds.

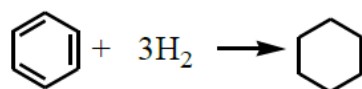
This process is characterized as a combination of a series of parallel and sequential reactions, in which all the components contained in the initial complex mixture are involved.

The main reactions of hydrogenation of hydrocarbons:

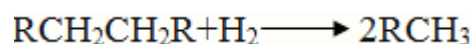
- saturation of olefins



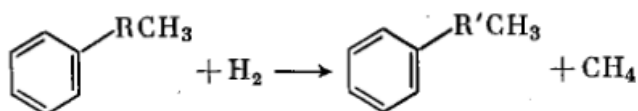
- saturation of aromatics



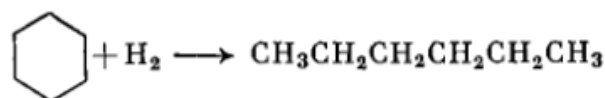
- cracking of alkanes



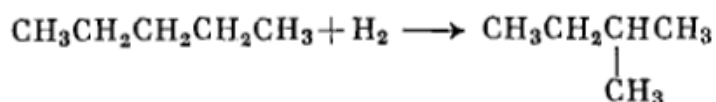
- dealkylation of alkylbenzenes



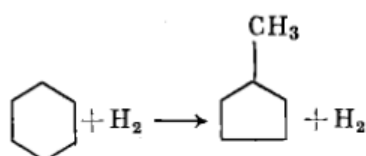
- cracking of cycloalkanes



- hydroisomerization of alkanes



- hydroisomerization of cycloalkanes



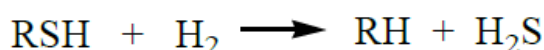
The intensity of the reactions can vary widely. It depends on the process, conditions and the type of catalyst.

The chemistry of the hydrotreating process reduces to the destruction of C-S, C-N, C-O bonds and practically does not affect C-C. Heteroatomic compounds undergo hydrogenolysis better and faster than hydrocarbons, therefore heteroatoms are removed from the feedstock as H₂S, NH₃, H₂O. Sulfur is the easiest to remove, and then oxygen and the most stable is nitrogen [13].

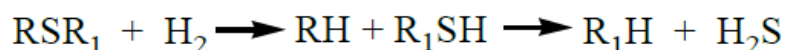
Transformations of sulfur compounds proceed in the direction of separating a heteroatom in the form of hydrogen sulfide, since C – S and S – S bonds are less stronger than C – C and C – H bonds, the primary C-S bond breaks. This is achieved by the release of final products from harmful impurities.

The basic reaction schemes for the catalytic decomposition sulfur compounds in the presence of hydrogen [11,16]:

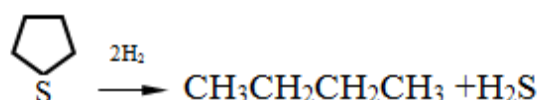
- mercaptans



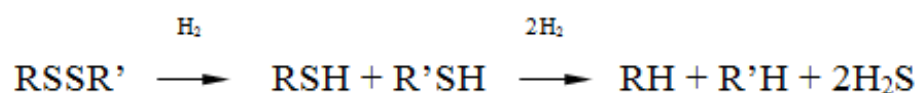
- sulfides



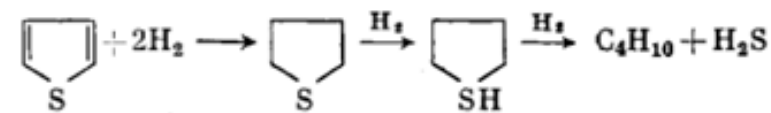
- cyclosulfides



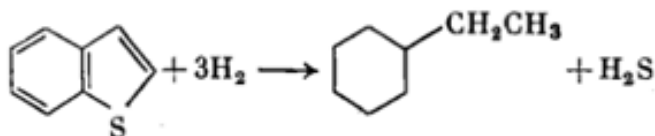
- disulfides



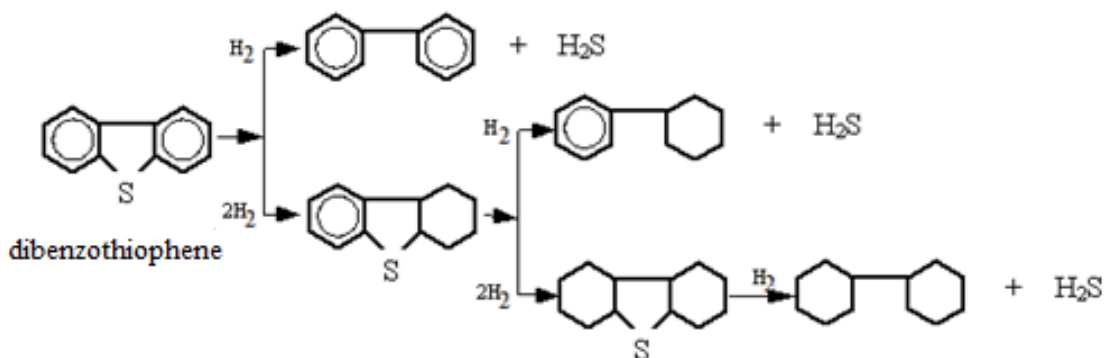
The compounds of the thiophene series are represented by benzothiophene, dibenzothiophene, alkyldibesothenes and dialkyl dibenzothiophenes.



thiophene



benzothiophene



dibenzothiophene

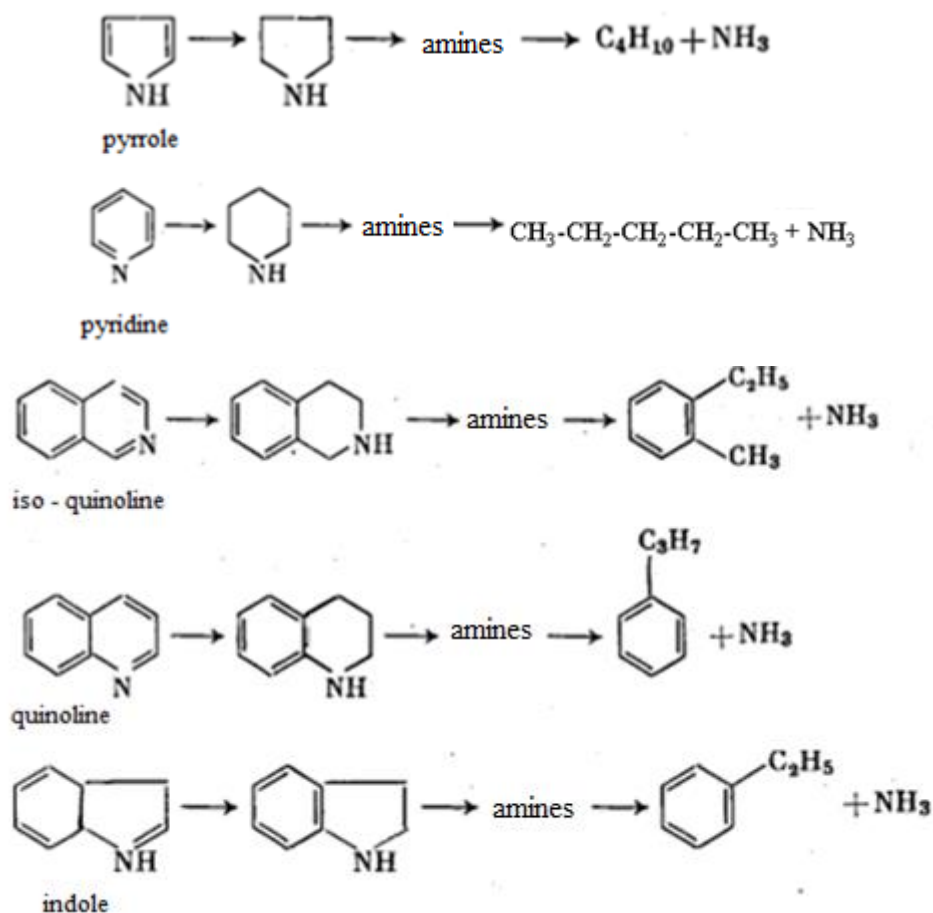
Thiophene, benzothiophene, and dibenzothiophene are hydrogenated to thiophane derivatives, which are converted to paraffinic and alkylaromatic hydrocarbons upon subsequent hydrogenation. The saturation of the aromatic rings under hydrotreating conditions does not occur. It is possible under more severe conditions of hydrogenation.

The stability of the main sulfur compounds increases in the following row [6]:



In addition to sulfur compounds, nitrogen-containing and oxygen-containing compounds are also presented in petroleum distillates. Nitrogen in petroleum products is mainly found in heterocycles in the form of pyrrole, pyridine, quinoline and carbazole.

Hydrogenation of nitrogen-containing compounds begins with saturation of the heterocyclic ring, and then the hydrogenated ring is ruptured in different positions to form primary and secondary amines. Then hydrogenolysis occurs with the formation of aromatic hydrocarbons with short side chains, paraffin hydrocarbons and free ammonia [18].



Oxygen in petroleum distillates can be represented by compounds such as alcohols, ethers, phenols and naphthenic acids. In high-boiling fractions, oxygen is mainly in bridging bonds and in cycles of molecules [19]. Removal of oxygen-containing substances reduces the acid number of the oil fractions.

During the hydrogenation of oxygen-containing compounds, the corresponding hydrocarbons and water are formed:

