

**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 (профиль) 18.03.02. «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» (Основные процессы химических производств и химическая кибернетика)

Отделение школы (НОЦ) Отделения химической инженерии

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

| Тема работы                                                                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива с учетом превращения азотсодержащих соединений</b> |

УДК 665.753.4: 665.666.6: 519.876

**Студент**

| Группа | ФИО                  | Подпись | Дата |
|--------|----------------------|---------|------|
| 2K51   | Бабий Тимур Игоревич |         |      |

**Руководитель**

| Должность       | ФИО           | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-----------------|---------------|------------------------|---------|------|
| Доцент ОХИ ИШПР | Кривцова Н.И. | К.Т.Н.                 |         |      |

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

| Должность        | ФИО            | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|------------------|----------------|------------------------|---------|------|
| Доцент ОСГН ШБИП | Криницына З.В. | К.Т.Н.                 |         |      |

По разделу «Социальная ответственность»

| Должность       | ФИО          | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-----------------|--------------|------------------------|---------|------|
| Доцент ООД ШБИП | Белоенко Е.В | К.Т.Н.                 |         |      |

По разделу «Объект и методы исследования»

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

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

| Руководитель ООП | ФИО        | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|------------------|------------|------------------------|---------|------|
| Доцент ОХИ ИШПР  | Юрьев Е.М. | К.Т.Н.                 |         |      |

**Томск – 2019 г.**

**ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»**

| <b>Код результата</b> | <b>Результат обучения<br/>(выпускник должен быть готов)</b>                                                                                                                                                                                                                   |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| P1                    | Применять базовые и специальные, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в профессиональной деятельности.                                                                                                                       |
| P2                    | Применять знания в области современных химических технологий для решения производственных задач.                                                                                                                                                                              |
| P3                    | Ставить и решать задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии.                                                                                                 |
| P4                    | Разрабатывать технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование химической технологии                                                                                                                                                                 |
| P5                    | Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области современных химических технологий                                                                                                                                                                          |
| P6                    | Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химико-технологическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды. |
| P7                    | Демонстрировать знания социальных, этических и культурных аспектов профессиональной деятельности.                                                                                                                                                                             |
| P8                    | Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.                                                                                                                                                              |
| P9                    | Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.                                                                                                                                  |
| P10                   | Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.                                                                                                             |

**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) 18.03.02. «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» (Основные процессы химических производств и химическая кибернетика)  
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

\_\_\_\_\_  
(Подпись) (Дата) Юрьев Е.М.  
(Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ**  
**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

|                                                                            |
|----------------------------------------------------------------------------|
| <b>Бакалаврской работы</b>                                                 |
| (бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации) |

Студенту:

| Группа      | ФИО                           |
|-------------|-------------------------------|
| <b>2К51</b> | <b>Бабий Тимуру Игоревичу</b> |

Тема работы:

|                                                                                                                             |                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива с учетом превращения азотсодержащих соединений</b> |                                   |
| Утверждена приказом директора (дата, номер)                                                                                 | <b>От 13.02. 2019 г. № 1131/с</b> |

|                                          |                    |
|------------------------------------------|--------------------|
| Срок сдачи студентом выполненной работы: | <b>24.05.19 г.</b> |
|------------------------------------------|--------------------|

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Исходные данные к работе</b><br><br><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> | Объект исследования - азотсодержащие соединения и их превращения в ходе реакции гидрирования |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p> | <p>Введение.</p> <p>Теоретический анализ – Процесс гидроочистки дизельного топлива: химизм и кинетика процесса, влияние технологических параметров на процесс, катализаторы.</p> <p>Объекты и методы анализа.</p> <p>Результаты работы и их обсуждение –составление математической модели процесса гидроочистки с учетом превращения азотсодержащих соединений</p> <p>Финансовый менеджмент.</p> <p>Социальная ответственность.</p> <p>Заключение.</p> <p>Список использованных источников.</p> |
| <p><b>Перечень графического материала</b></p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | <p>-</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <p><b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b></p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <p><b>Раздел</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | <p><b>Консультант</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | <p><b>Криницына Зоя Васильевна, кандидат технических наук, доцент отделения социально-гуманитарных наук ШБИП</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <p>Социальная ответственность</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <p><b>Белоенко Елена Владимировна, кандидат технических наук, доцент отделения общетехнических дисциплин ШБИП</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <p>Объект и методы исследования</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <p><b>Францина Евгения Владимировна, кандидат технических наук, научный сотрудник отделения химической инженерии</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <p><b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <p>-</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |

|                                                                                                        |                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| <p><b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b></p> | <p><b>14.01.19 г.</b></p> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|

**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        |
|--------|------------|---------|-------------|
| 2К51   | Бабий Т.И. |         | 14.01.19 г. |

**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) 18.03.02. «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» (Основные процессы химических производств и химическая кибернетика)

Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

Период выполнения (осенний / весенний семестр 2018/2019 учебного года)

Форма представления работы:

|                                                                          |
|--------------------------------------------------------------------------|
| Бакалаврская работа                                                      |
| (бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация) |

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

|                                          |          |
|------------------------------------------|----------|
| Срок сдачи студентом выполненной работы: | 28.05.19 |
|------------------------------------------|----------|

| Дата контроля | Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)           | Максимальный балл раздела (модуля) |
|---------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 1.04.19       | Введение                                                        |                                    |
| 5.04.19       | Сбор информации и анализ литературы                             |                                    |
| 10.04.19      | Эксперимент, обсуждение результатов                             |                                    |
| 1.05.19       | Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение |                                    |
| 10.05.19      | Социальная ответственность                                      |                                    |
| 20.05.19      | Заключение                                                      |                                    |

Составил преподаватель:

| Должность       | ФИО           | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-----------------|---------------|------------------------|---------|------|
| Доцент ОХИ ИШПР | Кривцова Н.И. | К.Т.Н.                 |         |      |

**СОГЛАСОВАНО:**

| Руководитель ООП                       | ФИО        | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|----------------------------------------|------------|------------------------|---------|------|
| Отделение химической инженерии, Доцент | Юрьев Е.М. | К.Т.Н.                 |         |      |

# ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСООБЪЕДИНЕНИЕ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

| Группа | ФИО                    |
|--------|------------------------|
| 2К51   | Бабий Тимуру Игоревичу |

| Школа               | ИШПР        | Отделение школы (НОЦ)     | Химическая инженерия                                                                      |
|---------------------|-------------|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Уровень образования | Бакалавриат | Направление/специальность | 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 | Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах; |
| 2. Нормы и нормативы расходования ресурсов                                                                                           |                                                                                                                                                                                   |
| 3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования                                  |                                                                                                                                                                                   |

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

|                                                                                                                                    |                                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения | Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта. |
| 2. Планирование и формирование бюджета научных исследований                                                                        | Составление календарного плана проекта. Определение бюджета НИИ.                                                                 |
| 3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования        | Проведение оценки экономической эффективности исследования.                                                                      |

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

- Оценка конкурентоспособности технических решений
- Матрица SWOT
- Альтернативы проведения НИ
- График проведения и бюджет НИ
- Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ

## Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

## Задание выдал консультант:

| Должность        | ФИО                      | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|------------------|--------------------------|------------------------|---------|------|
| Доцент ОСГН ШБИП | Криницына Зоя Васильевна | К.Т.Н                  |         |      |

## Задание принял к исполнению студент:

| Группа | ФИО                  | Подпись | Дата |
|--------|----------------------|---------|------|
| 2К51   | Бабий Тимур Игоревич |         |      |

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

|               |                        |
|---------------|------------------------|
| <b>Группа</b> | <b>ФИО</b>             |
| 2к51          | Бабий Тимуру Игоревичу |

|                     |             |                           |                                                                                                   |
|---------------------|-------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Школа</b>        | <b>ИШПР</b> | <b>Отделение (НОЦ)</b>    | <b>Химической кибернетики</b>                                                                     |
| Уровень образования | Бакалавр    | Направление/специальность | 18.03.02 Энерго и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии |

Тема ВКР:

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива с учетом превращения азотсодержащих соединений</b>                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                       |
| <b>Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                       |
| 1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения                                                                                                                                                                                                        | Объект исследования: процесс гидроочистки дизельного топлива;<br>Области применения: нефтеперерабатывающие предприятия, на которых реализован процесс гидроочистки дизельного топлива |
| <b>Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:</b>                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                       |
| <b>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>— специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>— организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</li> </ul> | СанПин 2.2.4.548-96<br><br>СП 52.13330.2016<br><br>СанПиН 2.2.4.3359-16<br><br>ГОСТ 12.1.007- 76<br><br>ГОСТ 12.0.003-2015<br><br>СП 51.13330.2011                                    |
| <b>2. Производственная безопасность:</b><br>2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов<br>2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия                                                                                                                                                                                 | 1.Отклонение показателей микроклимата<br>2.Недостаточная освещенность рабочей зоны<br>3.Повышенный уровень шума<br>4.Утечки токсичных и вредных веществ в атмосферу                   |
| <b>3. Экологическая безопасность:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Оксиды углерода, серы, раздражающие органы дыхания, Образование кислотных дождей и другие разрушающие атмосферу факторы.<br>На литосферу и гидросферу не оказывает вредного влияния.  |



|                                                  |                                                                                                                                                                          |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b> | Техногенного характера (аварийная ситуации);<br>Социального характера (террористический акт);<br>– Наиболее типичной является аварийная ситуация техногенного характера. |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

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

**Задание выдал консультант:**

| Должность          | ФИО        | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|--------------------|------------|------------------------|---------|------|
| Доцент ООД<br>ШБИП | Белоев Е.В | К.Т.Н                  |         |      |

**Задание принял к исполнению студент:**

| Группа | ФИО        | Подпись | Дата |
|--------|------------|---------|------|
| 2К51   | Бабий Т.И. |         |      |

## Реферат

Выпускная квалификационная работа 81 страница, 2 рисунка, 16 таблиц, 39 источников, 4 приложения.

Ключевые слова: дизельное топливо, гидроочистка, азотсодержащие соединения, термодинамические параметры, термодинамическая вероятность, кинетическая модель.

Объектами исследования являлись азотсодержащие соединения и их превращения в ходе реакции гидрирования.

Цель работы – исследование термодинамических параметров азотсодержащих соединений и моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива с учетом их превращений.

В процессе исследования были рассчитаны термодинамические параметры реакций азотсодержащих соединений.

В результате исследования определена вероятность протекания реакций, предложена реакционная схема превращений углеводородов, составлена кинетическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива с учетом превращений азот- и серосодержащих соединений.

Область применения: нефтеперерабатывающие предприятия, на которых реализован процесс гидроочистки дизельного топлива.

Экономическая эффективность работы основана на повышении точности рассчитываемых параметров гидроочистки и гидроочищенного дизельного топлива, а также его экологической чистоты.

В будущем планируется внедрение данного программного обеспечения в сфере улучшения технологии гидроочистки дизельного топлива.

## Содержание

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение .....                                                                                       | 13 |
| 1 Обзор литературы.....                                                                              | 15 |
| 1.1 Химизм азотсодержащих соединений процесса гидроочистки .....                                     | 15 |
| 1.2 Реакции гидроочистки.....                                                                        | 17 |
| 1.3 Параметры процесса.....                                                                          | 22 |
| 1.4 Катализаторы .....                                                                               | 26 |
| 2 Объект и методы исследования .....                                                                 | 29 |
| 2.1 Характеристика объекта исследования .....                                                        | 29 |
| 2.2 Характеристика метода исследования .....                                                         | 29 |
| 2.3 Описание технологической схемы каталитической установки<br>гидроочистки дизельного топлива ..... | 30 |
| 3 Результаты проведенного исследования.....                                                          | 32 |
| 3.1 Термодинамический анализ реакций гидрогенолиза азотсодержащих<br>соединений.....                 | 32 |
| 3.2 Кинетическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива .....                               | 36 |
| 3.3 Выводы по результатам проведенного исследования .....                                            | 37 |
| 4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение .....                              | 40 |
| Введение .....                                                                                       | 40 |
| 4.1 Потенциальные потребители результатов исследования .....                                         | 41 |
| 4.2 SWOT-анализ .....                                                                                | 42 |
| 4.3 Планирование научно-исследовательских работ.....                                                 | 43 |
| 4.3.1 Структура работ в рамках научного исследования.....                                            | 43 |
| 4.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ .....                                                | 45 |
| 4.3.3 Разработка графика проведения научного исследования.....                                       | 46 |
| 4.4 Бюджет научно-технического исследования .....                                                    | 46 |
| 4.4.1 Расчет материальных затрат НТИ .....                                                           | 47 |
| 4.4.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ .....                              | 47 |
| 4.4.3 Основная заработная плата исполнителей темы.....                                               | 48 |
| 4.4.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы .....                                        | 50 |
| 4.5 Определение эффективности исследования .....                                                     | 52 |
| 5 Социальная ответственность .....                                                                   | 55 |
| Введение .....                                                                                       | 55 |
| 5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .....                                | 56 |

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.1.1 Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства .....    | 56 |
| 5.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны .....                                               | 57 |
| 5. 2 Производственная безопасность.....                                                                           | 57 |
| 5.2.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования.....                           | 57 |
| 5.2.2. Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть при внедрении разработки на производстве ..... | 58 |
| 5.2.3 Обоснование мероприятий по защите персонала предприятия от действия опасных и вредных факторов.....         | 62 |
| 5. 3 Экологическая безопасность.....                                                                              | 63 |
| 5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....                                                                   | 64 |
| 5.4.1. Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований .....                                  | 64 |
| 5.4.2 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть при производстве объекта исследования на производстве .....   | 64 |
| 5.4.3 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС .....  | 65 |
| Заключение .....                                                                                                  | 67 |
| Список литературы .....                                                                                           | 68 |
| Приложение А .....                                                                                                | 72 |
| Приложение Б.....                                                                                                 | 73 |
| Приложение В .....                                                                                                | 77 |
| Приложение Г .....                                                                                                | 81 |

## Введение

В настоящее время процесс гидроочистки дизельных фракций является одним из базовых процессов в нефтеперерабатывающей промышленности и имеет широкое распространение [1, 2]. Это во многом обусловлено ростом добычи тяжелых нефтей с высоким содержанием азот- и серосодержащих соединений, а также изменением стандартов в сторону ужесточения экологических требований [3, 4]. В процессе гидроочистки дизельных фракций протекают реакции удаления гетероатомных соединений таких как сера, азот, кислород, полициклической ароматики и олефинов [5, 6]. Но основным назначением процесса является удаление азот- и серосодержащих соединений, вызывающих коррозию металлического оборудования и загрязнение окружающей среды из-за эмиссии серосодержащих газов дизельными двигателями [7].

Кроме того, процесс гидроочистки дизельных фракций является вспомогательным процессом в каталитических технологиях, позволяющим удалять азотистые соединения, являющиеся каталитическими ядами [8].

Существуют некаталитические методы удаления азот- и серосодержащих соединений, например, окислительные или адсорбционные [9, 10], однако, каталитическая гидроочистка в настоящее время является наиболее эффективным процессом.

Актуальным является направление повышения эффективности процесса гидроочистки, с целью увеличения степени удаления азота из сложных углеводородов, для чего необходимым является установление термодинамической вероятности протекания реакций гидрогенолиза различных азотосодержащих соединений дизельной фракции, главным образом моноароматических углеводородов с положением атома азота в кольце (пиридин, пиррол, 3-метилпиридин), диароматических углеводородов с положением атома азота в кольце (индол, хинолин, изохинолин), ароматических нитрилов, ароматических аминов, алкилзамещенных нитрилов и т.д.

Результаты термодинамического анализа могут быть использованы при разработке схемы превращений азотсодержащих соединений и математическом моделировании процесса гидроочистки дизельных фракций [11, 12].

В настоящее время для расчета различных молекулярных свойств, таких как энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, общая энергия молекулы и ее наиболее стабильная структура, и т. п., широко используются методы молекулярного моделирования на основе квантово-химических расчетов. Они учитывают колебательные и вращательные движения атомов, конфигурацию электронных орбиталей, эффекты сопряжения двойных связей и др. [13, 14], что позволяет достаточно точно рассчитывать энергетические параметры молекулярных структур без привязки к узким классам органических соединений.

Целью данной работы стало проведение термодинамического анализа и определение вероятности протекания реакций гидрогенолиза азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельных фракций на основе квантово-химического моделирования и дальнейшее составление математической модели процесса.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Анализ термодинамических параметров реакций гидрогенолиза различных азотсодержащих соединений с помощью программного обеспечения "Gaussian'09W"
2. Составление кинетической модели и в дальнейшем математической модели с помощью программного обеспечения "PascalABC.NET».

## **1 Обзор литературы**

Гидроочистка - это процесс каталитической стабилизации нефтепродуктов, предусматривающий превращение олефинов в парафины или удаление нежелательных компонентов из сырья или продуктов путем их реакции с водородом. Стабилизация обычно подразумевает превращение в парафины таких ненасыщенных углеводородов, как олефины и смолообразующие нестабильные диолефины [15]. К нежелательным компонентам, удаляемым гидроочисткой, относится сера, азот, кислород, галоиды и следовые металлы.

Гидроочистку применяют к сырью широкой номенклатуры: от бензиновых фракций до остатков. Если процесс используется специально для удаления азота, его называют гидродеазотированием. Для соответствия экологическим нормам может потребоваться также гидрирование ароматических колец в целях снижения содержания ароматических углеводородов путем превращения их в парафины.

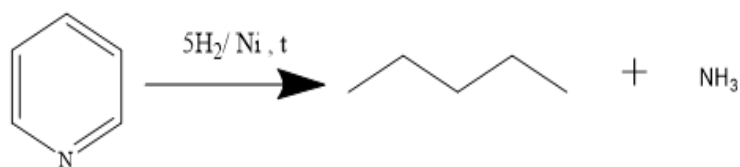
### **1.1 Химизм азотсодержащих соединений процесса гидроочистки**

Гидрирование олефинов и гидросульфирование сернистых соединений, гидродеазотирование и гидродеоксидирование, гидродеметаллирование и деструкцию молекул углеводородов (гидрогенолиз) – протекание данных реакций должно отражаться в функциях катализаторов гидроочистки [16].

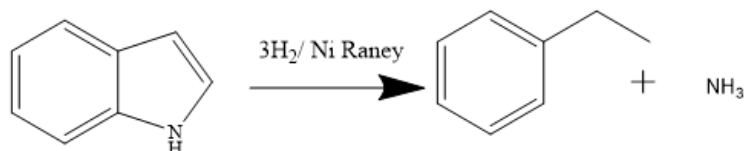
В процессе гидроочистки протекают реакции конденсации ароматических и непредельных молекул углеводородов, образуя кокс, который снижает активность катализатора, отлагаясь на его поверхности. Основные химические реакции, протекающие в присутствии катализаторов гидроочистки нефтяных фракций представлены ниже.

Азотсодержащие соединения, имеющиеся в нефтепродукте, подвергаются в процессе гидроочистки следующим реакциям [16]:

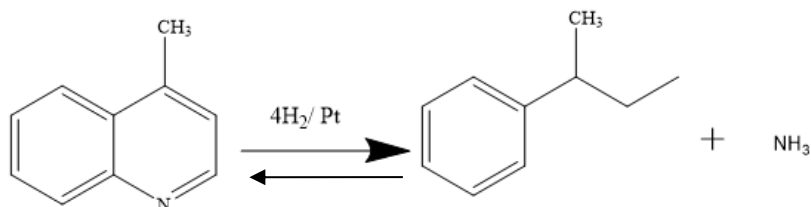
1. Моноароматические углеводороды с положением атома азота в кольце гидрируются до парафинов и аммиака:



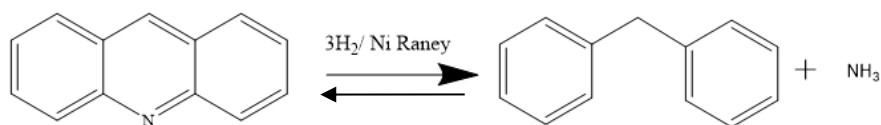
2. Диароматические углеводороды с положением атома азота в кольце гидрируются с образованием моноароматических углеводородов и аммиака:



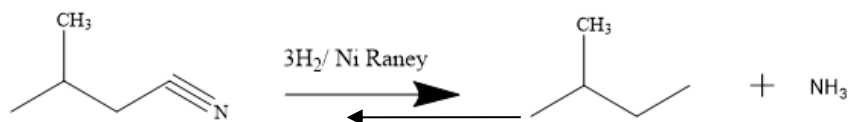
3. Монозамещенные диароматические углеводороды (производные хинолина) с положением атома азота в кольце гидрируются до моноароматических углеводородов и аммиака:



4. Триароматические углеводороды с положением атома азота в кольце гидрируются с образованием диароматических углеводородов и аммиака:



5. Алкилзамещенные нитрилы гидрируются по схеме (Рисунок 1.5):

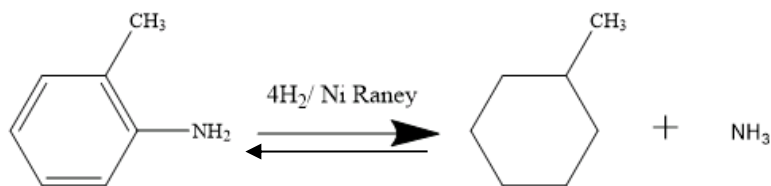


6. Ароматические нитрилы гидрируются до моноароматических углеводородов и аммиака:





7. Ароматические амины гидрируются с образованием циклопарафинов и аммиака:



Кинетика гидрирования азоторганических соединений сильно зависит от их строения. Скорость гидрирования в общем возрастает в ряду: “Триароматические углеводороды с положением атома азота в кольце” < “Монозамещенные диароматические углеводороды (производные хинолина) с положением атома азота в кольце” < “Алкилзамещенные нитрилы” < “Ароматические амины” < “Диароматические углеводороды с положением атома азота в кольце” < “Ароматические нитрилы” < “Моноароматические углеводороды с положением атома азота в кольце” [16].

Относительно гидрирования при одинаковом строении устойчивость возрастает в ряду: сераорганические соединения < кислородорганические соединения < азоторганические соединения [16].

При гидроочистке азот удаляется с большим трудом в связи с высокой устойчивостью азоторганических соединений нефти. Реакции гидрирования сероорганических соединений аналогичны реакциям гидрирования азотсодержащих соединений.

## 1.2 Реакции гидроочистки

Преобразования, которым подвергаются углеводороды в условиях процесса, невозможно понять без знания химии реакции гидроочистки. Упрощенно процесс гидропереработки можно представить, как перенос водорода: последний проводится из внешнего источника и замещает гетероатомы, уменьшая молярную массу углеводородов в исходной смеси посредством различных механизмов гидрирования и гидрогенолиза. Но на деле явления, происходящие на молекулярном уровне, значительно сложнее.

Детально описать реакции гидроочистки крайне трудно из-за сложности состава промышленного сырья. Нефтяные фракции, в зависимости от интервала их кипения, могут содержать от нескольких сотен до нескольких тысяч различных соединений. Это подразумевает огромное множество последовательно и параллельно протекающих реакций. Ввиду высокой степени полидисперсности углеводородных смесей химическая активность реагентов, участвующих в таких реакциях, меняется в широких пределах [15].

Проблематичен и сбор данных о процессе на молекулярном уровне; аналитические возможности определения детального состава нефтяных фракций сильно ограничены. Реакции гидроочистки классифицируют по удаляемым примесям (сера, азот, кислород, металлы и асфальтены). В случае реакции гидроочистки, ГДА, ГДОк и ГДМ некоторые различия в преимущественной активности по отношению к определенным реакциям можно объяснить исходя из энергий связи атомов углерода с гетероатомами. Но такой подход не учитывает ни различных конфигурационных эффектов, возникающих в типичных для нефти сложных трехмерных структурах, ни взаимодействий, которые возможны между реагентами и продуктами в этой сложнейшей реакционной схеме. Отсюда представляется целесообразным описать химию реакцией гидропереработки через модельные соединения и простые смеси [17].

Природа химических превращений, происходящих при гидроочистке, во многом определяется целями проведения процесса. С утяжелением сырья сложность процесса возрастает, так как соединения становятся более сложными по структуре и менее активными.

### ***Гидродеазотирование***

Азот в нефти содержится обычно в ароматических кольцах. Азотсодержащие вещества подразделяются на основные (например, хинолин и пиридин) и неосновные соединения (индол, карбазол и пиррол). Для промышленности наибольший интерес представляют азотсодержащие основания, так как неосновные соединения быстро гидрируются до основных.

Общепризнано, что извлечение азота путем гидрогенолиза требует

полного предварительного гидрирования ароматических колец для ослабления сильной ароматической связи C-N. В целом реакции гидродеазотирования остатков протекает значительно труднее, чем ГДО, и уж в любом случае труднее, чем ГДА и ГДАс, поэтому требует более жестких условий. Предпочтительный маршрут реакции лежит через насыщение обоих колец перед разрывом связи C-N. Другой маршрут короче и расходует меньше водорода, но реакцией по нему можно пренебречь, так как она протекает очень медленно. Конечными продуктами в этом случае являются насыщенный углеводород и  $\text{NH}_3$  [17,18].

Кроме термодинамических ограничений реакции ГДА, на активность азотсодержащих соединений сильно влияет их молекулярная структура, мешающие абсорбции атома азота активным центром. Азотсодержащие основания являются также сильнейшими ингибиторами центров гидрирования, а, следовательно, и всех реакций, которые могут протекать по этому маршруту. Поэтому для глубокого обессеривания дизельной фракции важно удалить азотсодержащие ингибиторы.

### ***Гидрообессеривание***

В результате гидрообессеривания из углеводородов извлекается сера, которая выделяется в виде  $\text{H}_2\text{S}$ . Активность компонентов, содержащих серу, может сильно зависеть от структуры молекулы. В целом углеводородные типы по активности в реакциях ГДО располагаются в следующем порядке: парафины > нафтены > ароматические структуры [17]. Наиболее активны меркаптаны и сульфиды, за которыми идут нафтены и шестичленные ароматические структуры. Более стойки такие пятичленные ароматические соединения, как тиофены; химически наименее активны бензотиофены, дибензотиофены и алкилзамещенные дибензотиофены.

Удаление серы происходит непосредственно по механизму гидрогенолиза или косвенно через предварительное гидрирование. В прямом маршруте атом серы отщепляется и заменяется атомом водорода. Другой механизм требует насыщения одного из ароматических колец перед удалением серы [17]. Очищенный от серы продукт может подвергаться дальнейшему гидрированию до

полного насыщения молекул.

Ясно, что предпочтительным был бы прямой маршрут, так как в нём эффективнее расходуется водород, но такой маршрут сильно зависит от структуры молекулы. Конденсация ароматических колец или замещение алкильной группы вблизи атома серы стерически затрудняют молекулу и делают ее менее активной.

На косвенный маршрут структурные эффекты влияют меньше. Гидрирование ароматического кольца уменьшает энергию связей атомов серы и углерода, что упрощает их разрыв. Предполагают, что насыщение структуры облегчает доступ атома серы к активным центрам катализатора. Но этот маршрут термодинамически менее благоприятен, так как при низких давлениях и высоких температурах реакция гидрирования ограничена равновесием [17].

### ***Гидродеметаллизация***

Никель и ванадий обычно содержатся в нефти в виде металлопарафинов. Эти вещества концентрируются в наиболее тяжелых фракциях, особенно в асфальтеновой. При реакции ГДМ никель и ванадий переходят в соответствующие сульфиды и отлагаются на поверхности катализатора, вызывая необратимую потерю активности [19].

Экспериментальные данные показывают, что ванадий удалить обычно легче, чем никель. Это разница в активности была объяснена тем фактом, что ванадиевые порфирины стремятся сконцентрироваться на периферии молекулы асфальтена, в то время как никелевые в некоторой степени скрыты внутри ядра и поэтому требуют предварительного расщепления молекулы. Кроме того, выдвинуто предположение, что атом кислорода, образующий перпендикулярную связь со структурой ванадиевых порфиринов, улучшает адсорбцию каталитической поверхностью [19].

### ***Гидродеоксигенация***

Реакции гидрооксигенации уделяется значительно меньше внимания, чем реакциям ГДО и ГДА, так как органические соединения кислорода содержатся в нефти в низких концентрациях. Реакция ГДОк состоит в удалении кислорода из

углеводородов и превращении его в воду. Соединения кислорода присутствуют в виде органических фенолов, нафтола, фурана и их производных. Как и в случае реакций ГДО и ГДА, активность кислородсодержащих соединений уменьшается с молярной массой. Сообщалось, что реакция ГДОк протекает преимущественно через частичное насыщение ароматических колец, а не через прямой гидрогенолиз [17].

### ***Реакции гидрирования***

Реакции гидрирования можно разделить на две категории: насыщение олефинов и гидродеароматизация. Олефины гидрируются до их насыщенных гомологов практически необратимо. Реакция насыщения ароматических соединений до нафенов в промышленных рабочих условиях является обратимой [18].

Ароматические соединения присутствуют в нефти в моно-, ди-, три- и полициклических формах. Из-за нестабильности бензольной молекулы и ее гомологов наиболее трудно происходит насыщение моноароматических соединений. Полиароматические соединения гидрируются последовательно кольцо за кольцом, причём равновесие благоприятствует насыщению первого кольца. Гидрирование играет также определяющую роль в реакциях ГДО и ГДА [17,18].

### ***Гидрокрекинг***

Цель реакций гидрокрекинга заключается в разрыве связи C - C с тем, чтобы уменьшить молярную массу сырья. Химия реакций напоминает химию каталитического крекинга, но с одновременным гидрированием продуктов. В катализаторах функцию крекинга осуществляют кислотные центры, а функцию гидрирования и дегидрирования металлические [19].

Одним из важных аспектов гидрокрекинга является то, что концентрация азота и полициклических ароматических соединений в сырье должны быть низкими, чтобы избежать отравление катализатора и коксообразования. Известно, что органические азотсодержащие основания сильно ингибируют функцию крекинга катализатора. Кроме того, для ограничения коксообразования

необходимо поддерживать парциальное давление водорода на достаточно высоком уровне, чтобы стабилизировать олефиновые продукты [19].

### 1.3 Параметры процесса

К основным рабочим параметрам относятся: температура, парциальное давление водорода, удельная скорость подачи сырья. Увеличение температуры и парциального давления водорода влечет за собой повышение глубины удаления серы и азота и расхода водорода. Увеличение давления также повышает насыщение водородом и уменьшает коксообразование. При росте удельной скорости подачи сырья снижаются глубина превращения и расход водорода и уменьшается коксообразование. Хотя повышение температуры улучшает удаление серы и азота, ввиду повышенного коксообразования следует избегать чрезмерных температур.

#### *Температура реакций*

Температура реакций - безусловно, важнейший параметр процесса. К ней очень чувствительны глубина и избирательность реакций гидроочистки и гидрокрекинга, так как с увеличением температуры константы их скоростей возрастают экспоненциально. Поэтому для достижения требуемой избирательности температуру подбирают в соответствии с химией процесса.

Гидропереработку легких дистиллятов проводят в интервале температур достаточно высоких для почти полного завершения реакций ГДО и ГДА (320-340 °C) [15]. При более высоких температурах возможно расщепление легких углеводородов вследствие термического крекинга и, в случае гидроочистки, неблагоприятного смещения равновесия реакции гидрирования ароматических соединений [20]. Остатки и вакуумный газойль более стойкие по своей природе, поэтому их гидропереработка требует более высоких температур. В этом случае для увеличения равновесных концентраций насыщенных колец важно проводить процесс при повышенных парциальных давлениях водорода. При наилучших

температурах проводят процесс гидрокрекинга, так как для разрыва связей C – C требуется больше энергии, чем для реакции гидроочистки [20].

Повышение температуры дают несколько побочных эффектов, которые нуждаются в тщательной оценке. Даже небольшое превышение температуры выше приемлемых значений ведет к потере избирательности и чрезмерной активации катализатора. Поэтому для каждого отдельного случая существует определенная предельно допустимая температура. Увеличение температуры реакции неизбежно ускоряет коксообразование вследствие роста скорости конденсации нестабильных продуктов крекинга. Высокие температуры при переработке остатков увеличивают глубину ГДМ, но в тоже время ускоряет необратимую потерю активности из-за осаждения металлов. Температуры выше 410 °C способствуют термическому крекингу ценных углеводородных компонентов с образованием значительных количеств низкомолекулярных жидкостей и газов [20]. Кроме того, крекинг остатков в жестких условиях может вызвать образование осадков, склонных загрязнять оборудование всех видов.

В промышленных реакторах с неподвижным слоем температура по мере продвижения вниз по слою возрастает. По этой причине основную проблему в операциях гидропереработки составляет контроль температуры. Обычно для ограничения тепловыделения меньшими и безопасными порциями общий объем катализатора распределяют по нескольким слоям с промежуточным охлаждением между ними [21]. Для гидроочистки бензиновой фракции и керосина обычно достаточно одного слоя, так как тепловыделение сравнительно невелико, но в случае более тяжелого сырья однослойный реактор может оказаться нецелесообразным ввиду чрезмерного роста температуры. В подобных случаях каталитические слои располагают так, чтобы добиться более благоприятного распределения температур.

На распределение температур в реакторе влияет также потеря активности катализатора. В течение цикла её компенсирует периодическим увеличением температуры, вследствие чего амплитуда профиля температур постепенно смещается вверх. Когда верхняя граница температуры достигает предельно допустимой для материала конструкции реактора, цикл прекращают [21]. Если температура по оси реактора распределена неправильно, возможна

преждевременная вынужденная остановка - особенно при быстрой потере активности, как при гидрообработке остатков. В таких случаях желательно выбрать минимально возможную величину прироста температуры в слое, чтобы задержать момент достижения предельно допустимой температуры. Это означает увеличение числа слоев и соответственно габаритов реактора, что необходимо для размещения дополнительного оборудования промежуточного охлаждения.

### ***Парциальное давление водорода***

Установки гидрооблагораживания обычно работают в интервале давлений от одного 1 до 30 Мпа [22]. Высокие давления подавляют образование кокса на частицах катализатора, увеличивают количество водорода, доступного для жидкой фазы, повышают степень превращения, улучшают теплоперенос и позволяют увеличить объемную скорость циркуляции газа [21].

Парциальное давление водорода равно произведению общего давления на степень чистоты циркулирующего газа [15]. Как и в случае температуры, необходимое парциальное давление водорода возрастает с увеличением плотности и вязкости сырья, а также требуемой степени превращения. В связи с этим процесса гидрокрекинга проводят при наивысших парциальных давлениях водорода, что позволяет добиться максимальной степени превращения [15,22].

На практике основная функция водорода состоит в том, чтобы способствовать протеканию реакции гидрирования. В углеводородах растворяется и становится доступной для реакции лишь небольшая часть газообразного водорода, поэтому столь важно увеличить общее давление. В целом высокое парциальное давление водорода способствует благоприятному равновесию реакций гидрирования, что в свою очередь повышает степень насыщения ароматических углеводородов и существенно улучшает ГДО и ГДА стойких соединений, протекающие по маршруту предварительного гидрирования [22].

Хотя повышение парциального давления водорода играет положительную роль, для него есть определенные практические ограничения. Допустимое



давление ограничено техническими характеристиками оборудования. Поэтому, чтобы максимально приблизить парциальное давление водорода к проектному, важно поддерживать чистоту циркулирующего водорода на максимально высоком уровне. Другой фактор, ограничивающий давление, - сильное удорожание реактора: чтобы выдерживать высокие давления, он должен иметь толстую стенку [15,22].

### ***Скорость подачи сырья***

Скорость подачи сырья - это отношение скорости подачи сырья к количеству катализатора, загруженного в реактор. Она показывает число объемов реактора (имеется в виду лишь объем, занимаемый катализатором), которые могут быть переработаны за единицу времени. Скорость подачи может выражаться на объемной или массовой основе [15]:

$$LHSV = \frac{\text{Суммарная объемная скорость подачи сырья в реактор, м}^3/\text{ч}}{\text{Суммарный объем заряда катализатора, м}^3} [\text{ч}^{-1}]$$

$$WHSV = \frac{\text{Суммарная массовая скорость подачи сырья в реактор, кг/ч}}{\text{Суммарная масса заряда катализатора, кг}} [\text{ч}^{-1}]$$

Жесткость процесса находится в обратной зависимости от объемной скорости подачи сырья. Низкая величина объемной скорости подачи сырья означает, что за единицу времени перерабатывается меньше сырья (то есть сырье дольше контактирует с катализатором). Гидроочистку дистиллятов обычно проводят при большей величине объемной скорости подачи сырья ( $>1$ ), чем гидроочистку и гидрокрекинг остатков ( $<1$ ). Объемная скорость подачи сырья выбирается при проектировании реактора. Она определяет необходимый заряд катализатора, а, следовательно, и емкость реактора, необходимую для обеспечения заданной производительности установки [23].

### ***Кратность водорода к сырью и скорость циркуляции***

Кратность водорода к сырью - это стандартная мера объемной скорости циркуляции водорода в реакционной системе относительно объемной скорости подачи сырья, выражаемая следующей формулой [15]:

$$H_2/\text{сырье} = \frac{\text{Суммарный объем } H_2, \text{ подаваемого в реактор, н. м}^3/\text{ч}}{\text{Суммарный объем сырья, подаваемого в реактор, м}^3/\text{ч}} [\text{н. м}^3/\text{м}^3]$$

Чтобы создать в реакторе среду, достаточно обогащенную водородом, необходима циркуляция газа. Она обеспечивает поддержание парциального давления водорода на нужном уровне и увеличивает количество водорода, контактирующего с катализатором и молекулами углеводородов. Скорость циркуляции выбирается исходя из целей процесса и экономических соображений. Если ее величина ниже расчетной, усиливается коксообразование и уменьшается степень превращения [23]. Скорость циркуляции особенно важна для продления цикла службы катализатора, который по этой причине обычно проводят при очень высоких значениях кратности водорода к сырью (1000-2000 н. м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>) [22]. Вместе тем поддержание высокой скорости циркуляции требует увеличения расхода теплоносителей и более мощного компрессора.

Циркуляция газа влияет на равновесие жидкой и газовой фаз в реакторе. Большинство установок гидропереработки работает с частично испаренным углеводородным сырьем. Это обстоятельство влияет на состав газа и скорости реакций. Повышением кратности водорода к сырью можно добиться концентрирования наиболее тяжелых и стойких соединений в жидкой фазе и увеличения времени их контакта с катализатором. Но к увеличению скорости циркуляции газа следует подходить осторожно, иначе может оказаться так, что некоторые вещества в испаренной фракции не будут иметь доступа к активным центрам частиц катализатора [23].

При прохождении каждого слоя в реакторе кратность водорода к сырью снижается из-за его химического расхода. Промежуточное охлаждение играет роль источника пополнения водородом на входе в следующий слой. Распределение кратности водорода к сырью вдоль оси реактора обратно пропорционально распределению температуры.

## 1.4 Катализаторы

Типичные промышленные катализаторы гидроочистки состоят из

активных металлов и оксидов (например, молибдена и вольфрама) с такими промоторами, как кобальт и никель, на подложке из гамма – оксида алюминия. Оксид алюминия предпочтителен как материал носителей благодаря гибким структурным свойствам, возможности высокодисперсного распределения активных металлов, высокой механической прочности низкой стоимости. Уровень кислотности гамма – оксида алюминия сравнительно невысок, что снижает глубину реакции крекинга и коксообразования [24]. Активная фаза образуется распределением активных металлов в порах носителя путем пропитывания. Активная фаза обычно состоит из молибденового прекурсора и, в зависимости от назначения катализатора, никелевого или кобальтового промотора. Основная функция промотора заключается в существенном улучшении активности и избирательности активного металла.

Эффективными катализаторами удаления азота являются никель – кобальт – молибденовые или никель – молибденовые соединения на алюмооксидном носителе. Наиболее экономичные катализаторы удаления серы состоят из оксидов кобальта и молибдена на алюмооксидном носителе.

Азот из углеводородного сырья удалять труднее, чем серу, поэтому снижению концентрации азота до приемлемого уровня обычно сопутствует эффективное снижение содержания серы. Как правило, никельсодержащие катализаторы перед подогревом до температуры реакции сульфидируют обработкой дисульфидом, меркаптаном или диметилсульфидом. Иногда кобальт – молибденовые катализаторы сульфидируют добавлением нужного химреагента в первую порцию сырья при пуске установки. Реакция сульфидирования выделяет значительное количество теплоты, поэтому необходимо принять меры для предотвращения необратимой потери активности вследствие перегрева или сульфидирования [15,24].

Кобальт – молибденовые катализаторы избирательны к сере, а никель – молибденовые – к азоту, хотя оба они катализируют удаление, как серы, так и азота. Никель – молибденовые катализаторы обладают большей активностью гидрирования, чем кобальт молибденовые, благодаря чему насыщение

ароматических колец в одних и тех же рабочих условиях происходит в большей степени. Проще говоря, если главная цель – удаление серы, то кобальт – молибденовый катализатор способен удалять такое же количество серы при менее жестких рабочих условиях, чем никель – молибденовый [25]. Если желательно удаление азота или насыщение ароматических колец, то лучше использовать никель - молибденовый катализатор. На самом деле эффективнее всего удаляет азот и насыщает ароматические кольца никель – вольфрамовый катализатор, но он стоит гораздо дороже никель – молибденового и поэтому на топливных НПЗ применяется редко [24,25].

Для повышения эффективности гидроочистки, как в начале, так и в течение всего цикла работы катализатора крайне важно создать поры определённого размера. Преодолеть диффузионные ограничения при реакциях гидроочистки газойлей при температурах от 400 до 1050 °С можно, как правило, с помощью сравнительно небольшого размера пор [26].

Увеличение размера пор сверх необходимого мало сказывается на улучшении диффузионных характеристик, между тем как площадь поверхности уменьшается. С уменьшением площади поверхности пор снижается активность катализатора, а поры наименьшего диаметра занимают малую часть активного порового объема. Активность является наивысшей в том случае, когда поровый объем распределён в очень узком интервале поровых диаметров [26].

## **2 Объект и методы исследования**

### **2.1 Характеристика объекта исследования**

В основе исследования лежит процесс гидроочистки дизельных фракций, основным назначением которого является удаление азотосодержащих соединений, таких как пиридин, хинолин, акридин, бензонитрил, анилин и т.д., протекающих на платиновом катализаторе или катализаторе "никель Ренея» при температуре 400°C и давлении 2,0 МПа.

Объектом исследования являлись азотсодержащие соединения и их превращения в ходе реакции гидрирования. В качестве сырья данного процесса была взята прямогонная дизельная фракция с интервалом выкипания 180-360°C.

### **2.2 Характеристика метода исследования**

С помощью программного обеспечения "Gaussian'09W", методом теории функционала плотности DFT (Density Functional Theory), моделью теоретического приближения "B3LYP" и базисом "3-21G" проводили оценку термодинамических параметров ( $\Delta G_r$ ,  $\Delta H_r$ ,  $\Delta S_r$ ) реакций гидрогенолиза различных азотосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива.

Отличительной особенностью используемого метода является то, что он с высокой точностью воспроизводит строение и энергетику гипервалентных соединений и обеспечивает достаточную точность для качественного воспроизведения многих физико-химических свойств молекул. Известно, что данный метод обеспечивает высокую точность расчетов молекул углеводородов, содержащих гетероатомы, и используется для проведения термодинамического анализа при условиях, отличных от стандартных [27, 28]. Для расчетов использовались средние термобарические условия процесса гидроочистки: 400°C и 2 МПа.

## **2.3 Описание технологической схемы каталитической установки гидроочистки дизельного топлива**

Технологическая схема установки процесса гидроочистки дизельных фракции представлена в приложении А (рисунок А.1).

Дизельное топливо подается сырьевым насосом 12 на смешение с водородосодержащим газом. Смесь газа и сырья нагревается в межтрубном пространстве теплообменника реакторного блока 13 и в печи 1 до температуры реакции, далее поступает в реакторы гидроочистки 2 и 3, где происходит разложение серо-, азот- и кислородсодержащих соединений, а также гидрирование непредельных и ароматических УВ.

Смесь водородсодержащего газа и продуктов гидрирования отдает свою теплоту газосырьевой смеси, проходя через трубное пространство теплообменников 13, и охлаждается в холодильнике 4. Затем смесь поступает в сепаратор высокого давления 5, где циркулирующий газ отделяется от жидкого гидроочищенного продукта. Из сепаратора 5 водородсодержащий газ направляется на очистку от сероводорода в абсорбер 18, где сероводород поглощается раствором моноэтаноламина. Очищенный газ поступает на прием компрессора 14, которым возвращается в систему циркуляции водорода. Водородсодержащий газ со стороны смешивается с циркулирующим водородсодержащим газом перед компрессором. Если в результате реакции содержание водорода в циркулирующем газе резко снижается, часть этого газа отдувается после абсорбера 18.

В жидком гидрогенизате после сепаратора 5 содержатся растворенные водород, метан, этан, пропан и бутан. Для их выделения гидрогенизат направляется в сепаратор низкого давления 6, где выделяется часть растворенного газа. С целью окончательной стабилизации гидрогенизат под собственным давлением из сепаратора 6 поступает через теплообменник 7 в колонну стабилизации 8.

С верха колонны пары бензина и газ попадают в конденсатор-холодильник 10, откуда сконденсированный бензин и газ направляются в сепаратор 11 на

разделение. Газ из сепараторов 6 и 11 поступает в абсорбер 19 для отмывки от сероводорода раствором моноэтаноламина, после чего отводится с установки. Бензин из сепаратора 11 насосом 9 также подается на отмывку от сероводорода раствором щелочи или отдувку углеводородным газом, после чего выводится с установки. Стабилизированное гидроочищенное дизельное топливо охлаждается в теплообменнике 7 и в холодильнике, после чего также откачивается с установки.

Полученный на установке гидроочистки сероводород передается на установки для получения серы или серной кислоты.

### 3 Результаты проведенного исследования

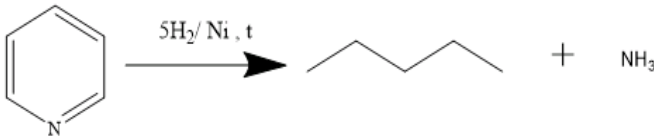
#### 3.1 Термодинамический анализ реакций гидрогенолиза азотсодержащих соединений

На основе расчетов термодинамических параметров реакций гидрогенолиза различных азотсодержащих соединений составили перечень возможных реакций с наиболее вероятными азотсодержащими соединениями, содержащимися в дизельной фракции.

Выделили следующие группы азотсодержащих соединений: моноароматические углеводороды с положением атома азота в кольце (пиридин, пиррол, 3-метилпиридин), диароматические углеводороды с положением атома азота в кольце (индол, хинолин, изохинолин), монозамещенные диароматические углеводороды (производные хинолина) с положением атома азота в кольце (2-метилхинолин, 4-метилхинолин), триароматические углеводороды с положением атома азота в кольце (акридин, карбазол), алкилзамещенные нитрилы (3-метилбутаннитрил), ароматические нитрилы (бензонитрил), ароматические амины (анилин, о-толуидин).

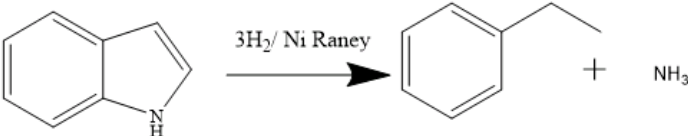
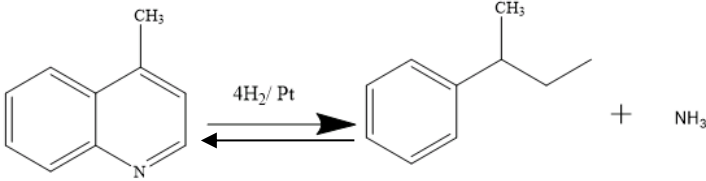
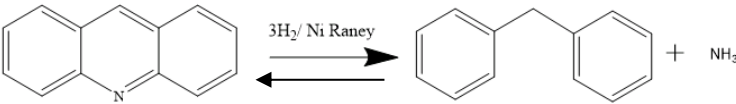
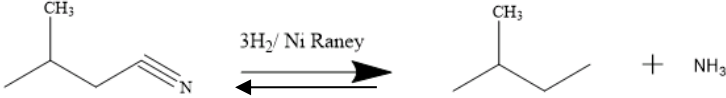
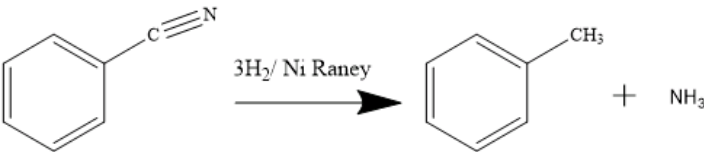
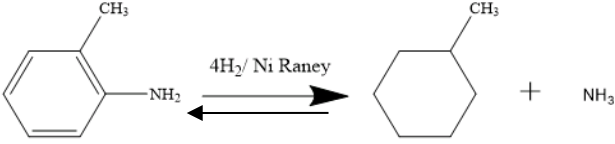
Известно, что в процессе гидроочистки преимущественно протекают реакции гидрогенолиза азотсодержащих соединений, а также реакции гидрирования олефинов, моно- и полиароматических соединений. Список реакций, использовавшихся для исследования представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Реакции гидрирования различных азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельных фракций и примеры реакций

| Реакция                                                                              |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--|
| Моноароматические углеводороды с положением атома азота в кольце → Парафины          |  |
|  |  |



Продолжение таблицы 3.1

| Реакция                                                                                                                               |                                                                                      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Диароматические углеводороды с положением атома азота в кольце →<br>Моноароматические углеводороды                                    |    |
| Монозамещенные диароматические углеводороды (производные хинолина) с положением атома азота в кольце → Моноароматические углеводороды |    |
| Триароматические углеводороды с положением атома азота в кольце →<br>Диароматические углеводороды                                     |   |
| Алкилзамещенные нитрилы → Парафины                                                                                                    |  |
| Ароматические нитрилы → Моноароматические углеводороды                                                                                |  |
| Ароматические амины → Циклопарафины                                                                                                   |  |

Термодинамический анализ показал (Таблица 3.2), что термодинамическая вероятность протекания реакций гидрогенолиза увеличивается в ряду: Триароматические углеводороды с положением атома азота в кольце < “Монозамещенные диароматические углеводороды (производные

хинолина) с положением атома азота в кольце”<“Алкилзамещенные нитрилы ”<“Ароматические амины”<“Диароматические углеводороды с положением атома азота в кольце”<“Ароматические нитрилы”<“Моноароматические углеводороды с положением атома азота в кольце, что связано с увеличением их стабильности и подтверждается литературными данными [5]. При этом реакции гидрогенолиза всех азотсодержащих соединений являются термодинамически вероятными.

Таблица 3.2 – Значения термодинамических параметров реакций превращений азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельных фракций (T=400°C, P=2МПа)

| Реакция                                                                                                                               | $\Delta\bar{H}$ ,<br>кДж/моль | $\Delta\bar{G}$ ,<br>кДж/моль | $\Delta\bar{S}$ , кДж/К |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Моноароматические углеводороды с положением атома азота в кольце → Парафины                                                           | -317,06                       | -92,09                        | -0,36                   |
| Диароматические углеводороды с положением атома азота в кольце → Моноароматические углеводороды                                       | -209,63                       | -61,56                        | -0,22                   |
| Монозамещенные диароматические углеводороды (производные хинолина) с положением атома азота в кольце → Моноароматические углеводороды | -214,91                       | -42,56                        | -0,26                   |
| Триароматические углеводороды с положением атома азота в кольце → Диароматические углеводороды                                        | -306,59                       | -8,54                         | -0,44                   |
| Алкилзамещенные нитрилы → Парафины                                                                                                    | -173,06                       | -45,58                        | -0,19                   |
| Ароматические нитрилы → Моноароматические углеводороды                                                                                | -180,15                       | -64,47                        | -0,17                   |
| Ароматические амины → Циклопарафины                                                                                                   | -265,61                       | -49,38                        | -0,32                   |

Согласно термодинамическому анализу реакции гидрогенолиза соединений ряда: “Триароматические углеводороды с положением атома азота в кольце”, “Монозамещенные диароматические углеводороды (производные хинолина) с положением атома азота в кольце”, Алкилзамещенные нитрилы”, “Ароматические амины” протекают обратимо, средняя  $\Delta G_r$  составляет -8,54 кДж/моль, -42,56 кДж/моль, -45,58 кДж/моль и -49,38 кДж/моль. Причем соединения группы “Монозамещенные диароматические углеводороды с положением атома азота в кольце” протекают через стадию образования ароматических углеводородов с последующим их гидрированием сначала до циклопарафинов, а затем до парафинов, а соединения группы “Ароматические амины” через стадию образования циклопарафинов с последующим их гидрированием до парафинов.

Реакции гидрогенолиза азотсодержащих углеводородов типа: “Диароматические углеводороды с положением атома азота в кольце”, “Ароматические нитрилы” и “Моноароматические углеводороды с положением атома азота в кольце” являются необратимыми, средняя  $\Delta G_r$  составляет -61,56 кДж/моль, -64,47 кДж/моль и -92,09 кДж/моль, соответственно. Гидрогенолиз данного ряда соединений протекает преимущественно через стадию гидрирования.

Термодинамический анализ тепловых эффектов реакций гидрогенолиза различных азотсодержащих соединений, выполненный на основе оценки их энтальпий при  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $P=2$  МПа, показал (Таблица 3.2), что все реакции являются экзотермическими. Наибольший тепловой эффект имеют реакции гидрирования моноароматических углеводородов с положением атома азота в кольце до парафинов ( $\Delta H_r=-317,06$  кДж/моль).

На основе результатов термодинамического анализа реакций азотсодержащих соединений и данных о термодинамике серосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельных фракций была оценена вероятность различных превращений углеводородов и их обратимость. Объединение углеводородов в группы было сделано на основании вероятности

протекания реакций с учетом их обратимости. Вероятность и обратимость реакций определяли по значениям энергии Гиббса при термобарических условиях процесса гидроочистки ( $T=400^{\circ}\text{C}$ ,  $P=2,0\text{ МПа}$ ) по следующему критерию: реакция термодинамически вероятна и обратима, если  $-50\text{ кДж/моль} < \Delta G_r < +50\text{ кДж/моль}$ , реакция термодинамически вероятна и необратимо протекает в прямом направлении, если  $\Delta G_r < -50\text{ кДж/моль}$ , реакция не протекает в прямом направлении, если  $\Delta G_r > +50\text{ кДж/моль}$  [29].

### 3.2 Кинетическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива

С помощью термодинамических расчетов реакций гидрогенолиза выбранных групп азотсодержащих соединений была дополнена схема процесса гидроочистки дизельных фракции [11], которая включает превращения серосодержащих соединений.

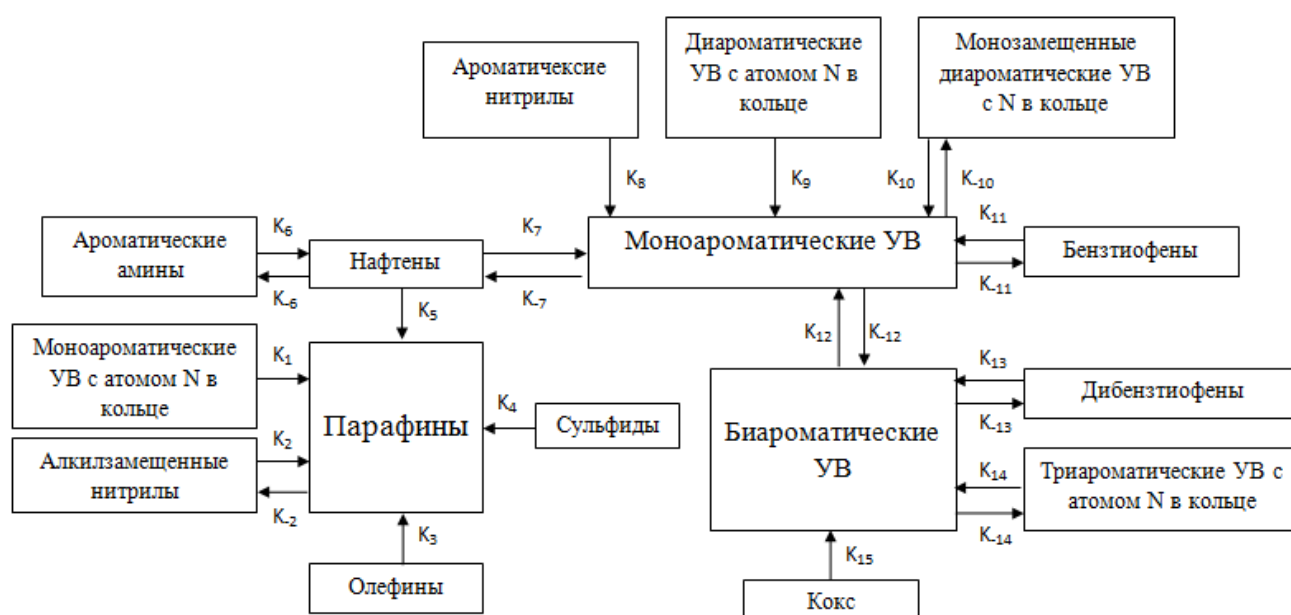


Рисунок 3.1 – Схема превращений углеводородов в процессе гидроочистки дизельных фракций

Данная реакционная схема может быть использована при моделировании процесса гидроочистки дизельных фракций с целью упрощения математического описания без потери чувствительности модели к реакционной

способности азот- и серосодержащих соединений различных гомологических групп.

На основании данной формализованной схемы по закону действующих масс [11] составлена кинетическая модель процесса гидроочистки дизельных фракций (Приложение Б).

Основываясь на составленную кинетическую модель, разработана математическая модель процесса гидроочистки дизельных фракций с помощью программного обеспечения "PascalABC.NET" (Приложение В).

Математическая модель процесса может быть использована для прогнозирования остаточного содержания серы и азота на выходе с установки, исследования влияния технологических параметров и решения различных научно-прикладных задач.

### 3.3 Выводы по результатам проведенного исследования

На основании результатов термодинамического анализа установлено, что реакции гидрогенолиза при данных термобарических условиях всех азотосодержащих соединений являются термодинамически вероятными.

1. Показано, что термодинамическая вероятность реакций гидрогенолиза увеличивается в ряду: “Триароматические углеводороды с положением атома азота в кольце” ( $\Delta G_r = -8,54$  кДж/моль), “Монозамещенные диароматические углеводороды (производные хинолина) с положением атома азота в кольце” ( $\Delta G_r = -42,56$  кДж/моль), “Алкилзамещенные нитрилы” ( $\Delta G_r = -45,58$  кДж/моль), “Ароматические амины” ( $\Delta G_r = -49,38$  кДж/моль), “Диароматические углеводороды с положением атома азота в кольце” ( $\Delta G_r = -61,56$  кДж/моль), “Ароматические нитрилы” ( $\Delta G_r = -64,47$  кДж/моль) и “Моноароматические углеводороды с положением атома азота в кольце” ( $\Delta G_r = -92,09$  кДж/моль).

(“Триароматические углеводороды с положением атома азота в кольце” < “Монозамещенные диароматические углеводороды (производные хинолина) с положением атома азота в кольце” < “Алкилзамещенные нитрилы”

<“Ароматические амины” <“Диароматические углеводороды с положением атома азота в кольце” <“Ароматические нитрилы” <“Моноароматические углеводороды с положением атома азота в кольце”)

2. Установлено, что при данных термобарических условиях гидрогенолиз азотсодержащих углеводородов типа: “Диароматические углеводороды с положением атома азота в кольце”, “Ароматические нитрилы” и “Моноароматические углеводороды с положением атома азота в кольце” протекает необратимо (реакция-прямая). А гидрогенолиз реакций, имеющих вид: “Триароматические углеводороды с положением атома азота в кольце”, “Монозамещенные диароматические углеводороды (производные хинолина) с положением атома азота в кольце”, Алкилзамещенные нитрилы”, “Ароматические амины” – протекает обратимо.

3. Установлено влияние дополнительных бензольных колец на термодинамическую вероятность реакций их гидрогенолиза. По результатам оценки энергии Гиббса этих реакций показано, что при присоединении бензольного кольца к молекуле, энергия Гиббса увеличивается. Например, для пиридина, хинолина и акридина  $\Delta G_r$  составляет:  $-97,18 \text{ кДж/моль} < -58,75 \text{ кДж/моль} < -17,15 \text{ кДж/моль}$  соответственно.

4. Для изомерного производного хинолина смещение атома азота относительно кольца также будет оказывать влияние на энергию Гиббса, а именно ее уменьшению. Этот вывод можно сделать благодаря перемещению атома азота в молекуле хинолина ( $\Delta G_r = -58,75 \text{ кДж/моль}$ ). Так, уже для изохинолина энергия Гиббса будет меньше ( $\Delta G_r = -72,45 \text{ кДж/моль}$ ).

5. Обнаружено влияние метильных групп на термодинамическую вероятность реакций их гидрогенолиза. В соединениях пиридин и 3-метилпиридин, а также хинолин и 2-метилхинолин энергия Гиббса равна  $-97,18 \text{ кДж/моль}$ ;  $-75,69 \text{ кДж/моль}$  и  $-58,75 \text{ кДж/моль}$ ;  $-36,36 \text{ кДж/моль}$  соответственно. Следовательно, можно сделать вывод, что  $\Delta G_r$  увеличивается при наличии метильных групп.

6. На основании термодинамического анализа установлено, что гидрирование карбазола протекает через постепенное насыщение водородов бензольных колец и последующим удалением атома азота, о чем свидетельствует значение энергии Гиббса:

1) Добавление двух молекул водорода (наблюдаем отрыв азота) -34,71 кДж/моль;

2) Добавление пяти молекул водорода – отрыв азота и насыщение одного бензольного кольца -13,35 кДж/моль;

3) Добавление восьми молекул водорода – отрыв азота и насыщение обоих бензольных колец - 0,023 кДж/моль.

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

### **Введение**

Гидроочистка – один из наиболее распространённых процессов нефтепереработки и применяется практически на любом нефтеперерабатывающем заводе. В результате гидроочистки повышается термическая стабильность, уменьшается коррозионная агрессивность топлив, повышается теплота сгорания и цетановое число дизельного топлива.

Опыт отечественных нефтеперерабатывающих заводов показывает, что для достижения экологических норм стандарта Евро – 6 необходимо облегчать фракционный состав дизельного топлива, вовлекаемого в процесс гидроочистки. В случае, если невозможно прекратить использование дизельные фракции вторичного происхождения в качестве сырья, подаваемого на установку гидроочистки, то рекомендуется использовать перед процессом гидроочистки негидрогенизационные технологии.

В настоящее время идет интенсивная дизелизация транспорта, спрос на этот вид топлива в течение последних трех лет уверенно растет. Так, потребление дизельного топлива, отвечающего требованиям техрегламента, с 2016 по 2018 год увеличилось на 12,1% и достигло 34,7 млн. тонн. Поэтому спонсирование данной работы является выгодным финансовым вложением.

Предлагается совмещать процесс гидроочистки с предварительным процессом окислительного обессеривания для того, чтобы увеличить глубину деазотирования, что позволит улучшить свойства дизельного топлива и значительно сократить затраты на проведение технологического процесса.

В рамках данной научно-исследовательской работы на основе существующих представлений о процессах деазотирования и гидроочистки разрабатывается математическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива с учетом превращений азотосодержащих соединений, протекающих в данном процессе.



При внедрении новых инновационных технологий при производстве светлых дистиллятов в Российской Федерации можно добиться не только соответствия качества мировым экологическим требованиям, но и снижение себестоимости. Так финансирование данного проекта является выгодной инвестицией в благополучное развитие страны. Данная работа является «благоприятной почвой» для восстановления статуса инженерных решений и позволит внедрить конкурентоспособные инновационные технологии, и, таким образом, повысить престиж Российской Федерации на общемировой научно-технической арене.

#### 4.1 Потенциальные потребители результатов исследования

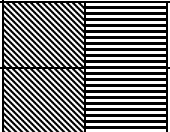
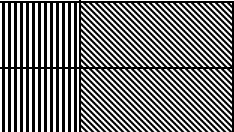
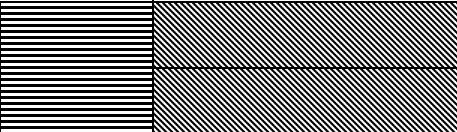
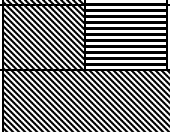
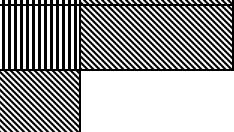
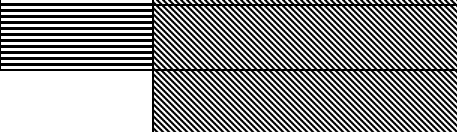
Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

Продукт: дизельное топливо с пониженным содержанием азота.

Целевой рынок: промышленные предприятия нефтеперерабатывающей отрасли.

По результатам проведения сегментирования рынка были определены основные сегменты, а также были выбраны наиболее благоприятные сегменты (Таблица 4.1)

Таблица 4.1- Сегментирование рынка

|                 |         | Вид услуги                                                                          |                                                                                      |                                                                                       |
|-----------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|                 |         | Удаление азота не менее 10 ppm                                                      | Экологическая безопасность НПЗ                                                       | Безотходное производство                                                              |
| Размер компании | Крупные |  |  |  |
|                 | Средние |  |  |  |
|                 | Мелкие  |  |                                                                                      |  |



Фирма А



Фирма Б



Фирма В

С помощью карты сегментирования можно наглядно убедиться в том, что для наиболее высокой конверсии азота эффективно использование новой технологии, основанной на предварительном деазотировании дизельного топлива с последующей гидроочисткой.

## 4.2 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT- анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта. Он проводится в несколько этапов.

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде. Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в табличной форме (Таблица 4.2).

Таблица 4.2- Матрица SWOT

|                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                               | Сильные стороны научно-исследовательского проекта:<br>С1. Потенциальная экономичность и эффективность<br>С2. Потенциал для повышения экологичности производства и выпускаемой продукции<br>С3. Экономия расхода водорода на процессе гидроочистки | Слабые стороны научно-исследовательского проекта:<br>Сл1. Большой срок внедрения на производство.<br>Сл2. Допущения при расчете математического баланса процесса деазотирования<br>Сл3. Отсутствие бюджетного финансирования |
| <b>Возможности:</b><br>В1. Повсеместное внедрение на НПЗ<br>В2. Создание нового способа облагораживания дизельного топлива<br>В3. Повышение стоимости конкурентных разработок | 1. Разработка нового промышленного способа деазотирования дизельного топлива<br>2. Ускорение в сфере научно-технических инноваций, способствующих улучшению экологической ситуации и потребительских качеств продукта                             | 1. В связи с отсутствием подобных технологий возможно отставание от конкурентов                                                                                                                                              |

## Продолжение таблицы 4.2

|                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Угрозы:</b><br>У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства<br>У2. Развитая конкуренция технологий производства<br>У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства | 1. Продвижение разработанного способа деазотирования дизельного топлива с целью создания спроса<br>2. Создание конкурентных преимуществ готового продукта<br>3. Поиск запасных источников финансирования, спонсоров в лице нефтеперерабатывающих предприятий, для которых может оказаться полезной данная разработка | 1. Необходима дальнейшая разработка математической модели и ее уточнение<br>2. Есть риск возникновения аналогичных способов конверсии азота, это может создать конкуренцию разработанному способу. Возникает угроза потери рынка |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

На основе SWOT-анализа были показаны проблемы, стоящие перед разработанной программой. Для проекта по удалению азота из дизельного топлива и последующим составлением математической модели процесса гидроочистки характерен баланс сильных и слабых сторон, а также возможностей и угроз, т. е. разработанная способ находится в достаточно стабильных условиях.

## 4.3 Планирование научно-исследовательских работ

### 4.3.1 Структура работ в рамках научного исследования

Для выполнения научных исследований сформирована рабочая группа, в чей состав входят: бакалавр, в качестве инженера проекта; научный руководитель выпускной квалификационной работы. Составлен перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования и проведено распределение исполнителей по видам работ (таблица 4.3).

Таблица 4.3 - Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

| Основные этапы                  | № раб | Содержание работ                               | Должность исполнителя |
|---------------------------------|-------|------------------------------------------------|-----------------------|
| Разработка технического задания | 1     | Составление и утверждение технического задания | Руководитель          |

Продолжение таблицы 4.3

| Основные этапы                                                        | № раб | Содержание работ                                                         | Должность исполнителя |
|-----------------------------------------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Выбор направления исследований                                        | 2     | Выбор направления исследований                                           | Инженер               |
|                                                                       | 3     | Обзор современных методов исследований по выбранному направлению         | Инженер               |
|                                                                       | 4     | Календарное планирование работ по теме                                   | Руководитель, инженер |
| Теоретическое обоснование и проведение экспериментальных исследований | 5     | Теоретическое обоснование и выбор экспериментальных методов исследований | Руководитель, инженер |
|                                                                       | 6     | Построение моделей и проведение экспериментов                            | Инженер               |
|                                                                       | 7     | Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями  | Инженер               |
| Обобщение полученных результатов, выводы по проделанной работе        | 8     | Оценка эффективности проведенных исследований                            | Руководитель          |
|                                                                       | 9     | Определение целесообразности проведения ВКР                              | Инженер               |
| <i>Проведение ВКР</i>                                                 |       |                                                                          |                       |
| Разработка технической документации и проектирование                  | 10    | Разработка модели и ее компьютерная реализация                           | Инженер               |
|                                                                       | 11    | Оценка эффективности                                                     | Инженер               |
|                                                                       | 12    | Сбор информации по охране труда                                          | Инженер               |
|                                                                       | 13    | Подбор данных для выполнения экономической части работы                  | Инженер               |
| Оформление отчета по ВКР                                              | 14    | Составление пояснительной записки                                        | Руководитель, инженер |
|                                                                       | 15    | Сдача работы на рецензию                                                 | Инженер               |
|                                                                       | 16    | Предзащита                                                               | Инженер, руководитель |

### Продолжение таблицы 4.3

| Основные этапы              | № раб | Содержание работ                     | Должность исполнителя    |
|-----------------------------|-------|--------------------------------------|--------------------------|
| Оформление отчета<br>но ВКР | 17    | Подготовка к защите дипломной работы | Инженер                  |
|                             | 18    | Защита дипломной работы              | Инженер,<br>руководитель |

#### 4.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов.

Для определения, ожидаемого (среднего) значения трудоемкости  $t_{ожі}$  используется формула (1) [30]:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5}, \quad (1)$$

где  $t_{ожі}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения  $i$  – ой работы, чел. – дн.;

$t_{\min i}$  – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$  – ой работы, чел. – дн.;

$t_{\max i}$  – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$  – ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел. – дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях  $T_p$ , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями [30]:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i}, \quad (2)$$

где  $T_{pi}$  – продолжительность выполнения одной работы, раб.дн.;

$t_{ожі}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел. – дн.;

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

#### 4.3.3 Разработка графика проведения научного исследования

Коэффициент календарности равен  $K_{\text{кал}} = \frac{365}{365-52-14} = 1,22$

Результаты расчетов занесены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 - Временные показатели проведения научного исследования

| № работы | Трудоемкость работы |               |               | Исполнители    | Длительность работ в рабочих днях<br>$T_{pi}$ | Длительность в календарных днях<br>$T_{ki}$ |
|----------|---------------------|---------------|---------------|----------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|
|          | tmin, чел-дни       | tmax, чел-дни | тожi, чел-дни |                |                                               |                                             |
| 1        | 1                   | 1             | 1             | Руков.,инженер | 1                                             | 1                                           |
| 2        | 10                  | 14            | 12            | Инженер        | 12                                            | 16                                          |
| 3        | 3                   | 5             | 4             | Инженер        | 4                                             | 5                                           |
| 4        | 14                  | 18            | 16            | Руков.,инженер | 8                                             | 10                                          |
| 5        | 10                  | 14            | 12            | Инженер        | 12                                            | 16                                          |
| 6        | 10                  | 12            | 11            | Руков.,инженер | 6                                             | 8                                           |
| 7        | 5                   | 7             | 6             | Инженер        | 6                                             | 8                                           |
| 8        | 5                   | 7             | 6             | Руков.,инженер | 3                                             | 4                                           |
| 9        | 18                  | 21            | 19            | Инженер        | 19                                            | 25                                          |
| Итого    | 76                  | 99            | 87            |                | 71                                            | 93                                          |

На основании таблицы 4.3 составляем календарный план-график, который наглядно показывает продолжительность работы исполнителей. План-график представлен в таблице Г.1 в Приложении Г.

#### 4.4 Бюджет научно-технического исследования

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения. В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям:

- материальные затраты НТИ;
- затраты на специальное оборудование для научных исследований
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;

- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы.

#### 4.4.1 Расчет материальных затрат НТИ

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле [30]:

$$Z_M = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{расх i} \quad (3)$$

$$K=20\%$$

Материальные затраты, необходимые для данной разработки, отражены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 - Материальные затраты

| Наименование         | Единица измерения | Количество | Цена за ед., руб. | Затраты на материалы, (Z <sub>м</sub> ), руб. |
|----------------------|-------------------|------------|-------------------|-----------------------------------------------|
| Бумага               | листов            | 150        | 1,5               | 270                                           |
| Тетрадь              | шт.               | 2          | 23                | 55                                            |
| Ручка                | шт.               | 5          | 20                | 120                                           |
| Карандаш             | шт.               | 5          | 10                | 60                                            |
| Чернила для принтера | мл                | 100        | 1,0               | 120                                           |
| Итого                |                   |            |                   | 625                                           |

#### 4.4.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ

Все расчеты по приобретению спецоборудования, включая 15% на затраты по доставке и монтажу, отображены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования для научных работ

| № п/п | Наименование оборудования | Количество единиц оборудования | Цена единицы оборудования, тыс. руб. | Общая стоимость оборудования, тыс. руб. |
|-------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1     | ПО Microsoft Office       | 1                              | 7                                    | 7                                       |
| 2     | Delphi 10.3 Professional  | 1                              | 88                                   | 88                                      |
| 3     | Gaussian DM v1.0          | 1                              | 40                                   | 40                                      |

#### Продолжение таблицы 4.6

| № п/п | Наименование оборудования | Количество единиц оборудования | Цена единицы оборудования, тыс. руб. | Общая стоимость оборудования, тыс. руб. |
|-------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|
| 4     | Компьютер                 | 1                              | 6                                    | 6                                       |
| 5     | Принтер                   | 1                              | 3,5                                  | 3,5                                     |
| Итого |                           |                                |                                      | 144,5                                   |

Затраты по таблице 4.6 не учитываются по причине того, что оборудование и программное обеспечение было приобретено ранее.

#### 4.4.3 Основная заработная плата исполнителей темы

Статья заработной платы исполнителей темы включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НТИ, (включая премии и доплаты) и дополнительную заработную плату. Также включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 – 30 % от тарифа или оклада [30]:

$$Z_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (4)$$

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

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

Основная заработная плата ( $Z_{\text{осн}}$ ) руководителя от предприятия рассчитывается по следующей формуле [30]:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{зн}} \cdot T_p, \quad (5)$$

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

$T_p$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн. (Таблица 4.4).

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле [30]:

$$Z_{\text{зн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{г}}}, \quad (6)$$

где  $Z_{\text{м}}$  – 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;

Гд – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб.дн.

Таблица 4.7 - Баланс рабочего времени

| Показатели рабочего времени                       | Руководитель | Инженер |
|---------------------------------------------------|--------------|---------|
| Календарное число дней                            | 365          | 365     |
| Количество нерабочих дней                         |              |         |
| - выходные                                        | 44           | 48      |
| - праздничные дни                                 | 14           | 14      |
| Потери рабочего времени                           |              |         |
| - отпуск                                          | 56           | 28      |
| - невыходы по болезни                             | 2            | 2       |
| Показатели рабочего времени                       | Руководитель | Инженер |
| Действительный годовой фонд<br>рабочего времени f | 249          | 273     |

Месячный должностной оклад работника [30]:

$$З_{\text{н}} = З_{\text{тс}} * k_p, \quad (7)$$

где  $Z_{\text{тс}}$  – заработная плата по окладу, руб.;

$k_p$  – районный коэффициент, равный 1,3 для Томска.

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 4.8.

Основная заработная плата руководителя (преподавателя ТПУ) с учетом должности доцента и степени кандидата технических наук, и заработная плата инженера в роли студента без районного коэффициента, руб.:

Основная заработная плата рабочих:

- при 5 рабочих днях руководителя: 9066,5 руб.;

- при 65 рабочих днях инженера: 40274 руб.

Таблица 4.8 - Расчет основной заработной платы

| Исполнители  | З <sub>б</sub> , руб. | к <sub>р</sub> | З <sub>м</sub> , руб. | З <sub>дн</sub> , руб. | Т <sub>р</sub> , раб.<br>дн. | З <sub>осн</sub> , руб. |
|--------------|-----------------------|----------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|-------------------------|
| Руководитель | 33664                 | 1,3            | 43763                 | 1827,85                | 5                            | 9139,25                 |
| Инженер      | 26000                 | 1,3            | 33800                 | 1386,66                | 65                           | 90132,90                |
| Итого        |                       |                |                       |                        |                              | 99272,15                |

#### 4.4.4 Дополнительная заработная плата исполнительской темы

Расчет дополнительной заработной платы проводится по надлежащей формуле (8) [30]:

$$З_{\text{доп}} = З_{\text{осн}} \cdot k_{\text{доп}}, \quad (8)$$

где  $k_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной заработной платы принимаем 0,15 из диапазона 0,12 – 0,15;

$З_{\text{доп}}$  руководителя: 1370,89 руб.;

$З_{\text{доп}}$  инженера: 13519,94 руб.

В сумме  $З_{\text{доп}} = 14890,83$  руб.

В итоге заработная плата работников рассчитывается по формуле [30]:

$$З_{\text{ип}} = З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}, \quad (9)$$

для руководителя: 10510,14 руб.;

для инженера: 105023,73 руб.

В статье расходов – отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления) отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина этих отчислений определяется по следующей формуле [30]:

$$З_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}), \quad (10)$$

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

Тарифы страховых взносов в 2018 году остались на прежнем уровне в соответствии с постановлением Правительства РФ от 26.11.2015 № 1265, т. е. есть общий совокупный тариф все также составляет 27,1%.

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 - Отчисления во внебюджетные фонды

| Участник                                        | Основная заработная плата, руб.          | Дополнительная заработная плата, руб. |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|
| Руководитель проекта                            | 9139,25                                  | 1370,89                               |
| Инженер-дипломник                               | 90132,90                                 | 13519,94                              |
| Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды, % | 27,1                                     |                                       |
| Итого, руб.                                     | руководитель: 2848,25; инженер: 28089,92 |                                       |
| В сумме                                         | 30938,17                                 |                                       |

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование графических материалов, оплата услуг связи, электроэнергии, транспортные расходы и т.д. Их величина определяется по следующей формуле [30]:

$$З_{\text{нкл}} = (\text{сумма статей } 1 \div 5) \cdot k_{\text{нр}}, \quad (11)$$

где  $k_{\text{нр}}$  – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов  $k_{\text{нр}}$  допускается взять в размере 16%.

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно- технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект приведен в таблице 4.10.

Таблица 4.10 - Затраты на научно-исследовательский проект

| Наименование статьи                                      | Сумма, руб. | Примечание  |
|----------------------------------------------------------|-------------|-------------|
| 1. Материальные затраты НТИ                              | 625,0       | Таблица 4.5 |
| 2. Затраты на специальное оборудование для научных работ | 144500,0    | -           |

Продолжение таблицы 4.10

| Наименование статьи                                             | Сумма, руб. | Примечание            |
|-----------------------------------------------------------------|-------------|-----------------------|
| 3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы       | 99272,15    | Таблица 4.8           |
| 4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы | 14890,83    | Формула (8)           |
| 5. Отчисления во внебюджетные фонды                             | 30938,17    | Таблица 4.9           |
| 6. Затраты на научные и производственные командировки           | -           | -                     |
| 7. Контрагентские расходы                                       | -           | -                     |
| 8. Накладные расходы                                            | 46436,18    | 16 % от суммы ст. 1-7 |
| 9. Бюджетные затраты НТИ                                        | 336662,33   | Сумма ст. 1- 8        |

#### 4.5 Определение эффективности исследования

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

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как [30]:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}$$

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

$\Phi_{pi}$  - стоимость i-го варианта исполнения;

$\Phi_{\text{max}}$  - максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом [30]:

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

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

$a_i$  - весовой коэффициент i-го варианта исполнения разработки;

$b_i$ - бальная оценка  $i$ -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

$n$  – число параметров сравнения.

Таблица 4.11- Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

| Критерии \ Объект исследования                                      | Весовой коэффициент параметра | Исп. 1 | Исп. 2 |
|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------|--------|
| 1. Способствует росту производительности труда.                     | 0,20                          | 5      | 4      |
| 2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителя). | 0,15                          | 4      | 3      |
| 3. Безопасность                                                     | 0,15                          | 4      | 4      |
| 4. Энергосбережение                                                 | 0,20                          | 4      | 3      |
| 5. Надежность                                                       | 0,30                          | 4      | 3      |
| ИТОГО                                                               | 1                             |        |        |

$$I_{p-исп1} = 0,20 \cdot 5 + 0,15 \cdot 4 + 0,15 \cdot 4 + 0,20 \cdot 4 + 0,30 \cdot 4 = 4,2$$

$$I_{p-исп2} = 0,20 \cdot 4 + 0,15 \cdot 3 + 0,15 \cdot 4 + 0,20 \cdot 3 + 0,30 \cdot 3 = 3,35$$

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ( $I_{испi}$ ) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле [30]:

$$I_{испi} = \frac{I_{p-испи}}{I_{финр.и}}$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных [30]:

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{исп1}}{I_{исп2}}$$

Таблица 4.1 - Сравнительная эффективность разработки

| № | Показатели                                              | Исп. 1 | Исп. 2 |
|---|---------------------------------------------------------|--------|--------|
| 1 | Интегральный финансовый показатель разработки           | 0,83   | 0,89   |
| 2 | Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки | 4,2    | 3,35   |
| 3 | Интегральный показатель эффективности                   | 5,06   | 3,76   |
| 4 | Сравнительная эффективность вариантов исполнения        | 1      | 1,35   |

**Вывод:** Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволило понять, что наиболее эффективным вариантом решения поставленной в бакалаврской работе технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является текущий проект.

## 5 Социальная ответственность

### Введение

Требования к дизельному топливу постоянно ужесточаются. Это связано с повышением качества, продуктивности работы двигателей и сохранением экологии. Одним из основных соединений, оказывающих негативное влияние на окружающую среду, организм и аппаратуру являются азотистые соединения. Они вызывают коррозию металлических частей, а также являются сильнейшим ядом для катализаторов процесса гидрокрекинга. Считают, что высокомолекулярные азотистые соединения прочно адсорбируются на кислотных центрах, блокируя их и понижая тем самым расщепляющую способность. Более того, азот поражает нервную систему человека и вызывает интоксикацию организма, растворяясь в жировой ткани. При случайном вдыхании воздуха с избытком азота (при несоблюдении правил безопасности) он начинает действовать как асфиксant, так что есть явное удушающее действие. Выделение кислорода в организме приводит к гипоксии и развитию дыхательной недостаточности.

Гидроочистка – один из наиболее распространённых процессов нефтепереработки и применяется практически на любом нефтеперерабатывающем заводе. В результате гидроочистки повышается термическая стабильность, уменьшается коррозионная агрессивность топлив, повышается теплота сгорания и цетановое число дизельного топлива.

Опыт отечественных нефтеперерабатывающих заводов показывает, что для достижения экологических норм стандарта Евро – 6 необходимо облегчать фракционный состав дизельного топлива, вовлекаемого в процесс гидроочистки. В случае, если невозможно прекратить использование дизельные фракции вторичного происхождения в качестве сырья, подаваемого на установку гидроочистки, то рекомендуется использовать перед процессом гидроочистки негидрогенизационные технологии.

## **5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

В данном разделе рассмотрены специальные правовые нормы трудового законодательства и их особенности, применимые к условиям научно – исследовательского проекта по изучению термодинамики азотсодержащих соединений, процесса гидрогенолиза.

### **5.1.1 Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства**

Согласно ТК РФ, N 197 -ФЗ каждый работник имеет право на:

1. рабочее место, соответствующее требованиям охраны труда;
2. обязательное социальное страхование от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний в соответствии с федеральным законом;
3. получение достоверной информации от работодателя, соответствующих государственных органов и общественных организаций об условиях и охране труда на рабочем месте, о существующем риске повреждения здоровья, а также о мерах по защите от воздействия вредных и (или) опасных производственных факторов;
4. отказ от выполнения работ в случае возникновения опасности для его жизни и здоровья вследствие нарушения требований охраны труда, за исключением случаев, предусмотренных федеральными законами, до устранения такой опасности;
5. обеспечение средствами индивидуальной и коллективной защиты в соответствии с требованиями охраны труда за счет средств работодателя;
6. обучение безопасным методам и приемам труда за счет средств работодателя;
7. внеочередной медицинский осмотр в соответствии с медицинскими рекомендациями с сохранением за ним места работы (должности) и среднего заработка во время прохождения указанного медицинского осмотра;



### **5.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны**

При выполнении данной исследовательской работы по изучению процесса гидроочистки дизельных фракций, инженеру было предоставлено рабочее пространство, соответствующее трудовому кодексу, в учебном корпусе № 2, аудитории 129 Национального исследовательского Томского политехнического университета, находящемся по адресу проспект Ленина, д.43-А.

- Стол инженера был размещен справа от прохода на расстоянии 300мм.
- Конструкция рабочего стола обеспечивала оптимальное размещение оборудования. Экран компьютера находился на расстоянии 600мм от глаз пользователя. Рабочее место было оборудовано подставкой для ног шириной 300мм, глубиной 400мм.
- Рабочий стул обеспечивал поддержание рациональной рабочей позы при аналитической работе за компьютером. Экспериментальная часть работы проводилась стоя.
- Стул располагался на расстоянии 400 мм от границы рабочего пространства.
- Окна в рабочем помещении ориентированы на северо - восток.

## **5. 2 Производственная безопасность.**

### **5.2.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования**

Исследование термодинамических свойств азотсодержащих соединений дизельного топлива и процесса гидрогенолиза, с целью улучшения свойств дизельного топлива и значительного сокращения затрат на проведение технологического процесса может создать вредные и опасные факторы для работников исследования.

В представленной ниже таблице показаны вредные и опасные факторы, которые могут повлиять на работников при проведении исследования.

Таблица 5.1 Возможные опасные и вредные факторы

| Факторы<br>(ГОСТ 12.0.003-2015)                        |                |                  | Нормативные<br>Документы                                                |
|--------------------------------------------------------|----------------|------------------|-------------------------------------------------------------------------|
|                                                        | Разрабо<br>тка | Эксплуа<br>тация |                                                                         |
| 1.Отклонение<br>показателей<br>микроклимата            | +              | +                | СанПин 2.2.4.548-96<br><br>СП 52.13330.2016<br><br>СанПиН 2.2.4.3359-16 |
| 2.Недостаточная<br>освещенность рабочей<br>зоны        | +              | +                | ГОСТ 12.1.007- 76<br><br>СП 51.13330.2011                               |
| 3.Повышенный уровень<br>шума                           | +              | +                |                                                                         |
| 4.Утечки токсичных и<br>вредных веществ в<br>атмосферу | +              | +                |                                                                         |

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

### **5.2.2. Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть при внедрении разработки на производстве**

В данном разделе представлены описания вредных и опасных факторов, описанных выше.

### **5.2.2.1 Отклонение показателей микроклимата**

Метеорологические условия производственной среды регламентируются санитарными нормами промышленных предприятий [31].

Химическая лаборатория относится к категории Па. Чтобы в зимний период рабочие могли обогреться, а в летнее укрыться от зноя и осадков, в помещении создается специальный микроклимат: в теплый период года температура воздуха должна быть 20 – 22 °С, а в холодный период – 22 - 24 °С, относительная влажность воздуха – 40 - 60 %, скорость воздуха – 0,2 - 0,4 м/с, хорошее освещение, отопление, удобная для отдыха мебель, светлые тона комнаты способствуют более быстрому восстановлению работоспособности.

Широко применяется система кондиционирования для поддержания нормальных условий труда в помещениях лаборатории (нормальной температуры, влажности и т.п.). Вентиляция в здании приточно - вытяжного типа. Для разбавления вредных паров веществ до допустимого значения ПДК используется приток воздуха. Также по требованию производства есть аварийная вентиляция, включение которой предусмотрено автоматически.

Метеоусловия зависят от физического состояния воздушной среды и характеризуются основными метеорологическими элементами: температурой, влажностью и скоростью движения воздуха, а также тепловым излучением нагретых поверхностей оборудования и обрабатываемых материалов.

Для минимизации воздействия данного фактора предлагаются следующие средства защиты: толщина стен не менее 0,8 метров, вентиляторы, система отопления, спецодежда.

### **5.2.2.2 Недостаточная освещенность рабочей зоны**

Одним из важнейших элементов благоприятных условий труда является рациональное освещение помещений и рабочих установок. В лаборатории применяется естественное и искусственное освещение. Нормирование естественного освещения промышленных зданий сводится к нормированию коэффициента естественного освещения. Согласно [35] для работ, выполняемых

в лаборатории и относящихся к точной освещенности должен быть не менее 1,5 %.

Искусственное освещение нормируется в единицах освещенности – люксах (лк). Выбор освещенности производится в соответствии со [35]. По санитарным нормам освещенность должна быть 300 лк, при этом используются люминесцентные лампы типа ЛБУ. Они позволяют создать искусственный свет, приближающийся к естественному, по сравнению с другими лампами экологичны и благополучны с генетической точки зрения.

В помещениях, в которых недостаточно естественного света и для освещения помещений и оборудования в темное время суток предусмотрено искусственное освещение. По функциональному назначению искусственное освещение подразделяется на рабочее, дежурное и аварийное.

Искусственное освещение в помещениях для эксплуатации ПЭВМ должно осуществляться системой общего равномерного освещения. В производственных и административно-общественных помещениях, в случаях преимущественной работы с документами, следует применять системы комбинированного освещения (к общему освещению дополнительно устанавливаются светильники местного освещения, предназначенные для освещения зоны расположения документов). Освещенность на поверхности стола в зоне размещения рабочего документа должна составлять 300 - 500 лк. Освещенность поверхности экрана не должна быть более 300 лк. Показатель ослепленности для источников общего искусственного освещения в производственных помещениях не должен быть больше 20. Яркость лампы общего освещения в зоне углов излучения от 50 до 90 градусов с вертикалью в продольной и поперечной плоскостях должна составлять не более 200 кд/м<sup>2</sup>, защитный угол светильников должен быть не менее 40 градусов. Светильники местного освещения должны иметь не просвечивающий отражатель с защитным углом не менее 40 градусов.

В аудитории 129, учебного корпуса № 2, Национального исследовательского Томского политехнического университета, в которой

проводилось исследование, используется комбинированная система освещения, то есть общее искусственное и местное освещение.

Для минимизации вредного воздействия освещенности необходимо прибегать к таким средствам защиты как приобретение дополнительных светильников, использование ламп, работающих от переменного тока частотой 400 Гц и выше.

### **5.2.2.3 Повышенный уровень шума**

В основе шума и вибрации лежит одно физическое явление - механические колебания, создаваемые при работе машин и механизмов из-за неуравновешенности вращающихся частей, трения и соударения деталей, больших скоростей движения и пульсации, перемещаемых в транспортных магистралях жидкостей и газов, а также при их выбросе в атмосферу и т. п. Практически все технологическое оборудование является источником шума и вибрации различной интенсивности, а именно, насосы, вентиляционные установки, компрессоры, трансформаторы, электродвигатели и т. п.

Нормативный эквивалентный уровень звука установлен равным 80 дБ согласно [36].

Предел слухового восприятия человека составляет 140 дБ; уровень интенсивности в 150 дБ не переносим для человека; 180 дБ вызывает усталость металла.

Минимизировать негативные последствия возможно путем выполнения следующих мероприятий:

а) подбор рабочего оборудования, обладающего меньшими шумовыми характеристиками;

б) информирование и обучение работающего таким режимам работы с оборудованием, которое обеспечивает минимальные уровни генерируемого шума;

в) использование всех необходимых технических средств (защитные экраны, кожухи, звукопоглощающие покрытия, изоляция, амортизация);

- г) ограничение продолжительности и интенсивности воздействия до уровней приемлемого риска;
- д) проведение производственного контроля виброакустических факторов;
- е) ограничение доступа в рабочие зоны с уровнем шума более 80 дБА работающих, не связанных с основным технологическим процессом;
- ж) обязательное предоставление работающим средств индивидуальной защиты органа слуха;
- з) ежегодное проведение медицинских осмотров для лиц, подвергающихся шуму выше 80 дБ.

#### **5.2.2.4 Утечки токсичных и вредных веществ в атмосферу**

Основными факторами, загрязняющими воздушную среду в лаборатории, является пыль и газообразные выбросы. Для того чтобы характеризовать вредность различных видов загрязнений воздуха используют значения предельно- допустимой концентрации. Соблюдение санитарных правил является обязательным для граждан, индивидуальных предпринимателей и юридических лиц. Принята следующая трактовка ПДК:

ПДК- это такая концентрация, которая при восьмичасовом рабочем дне не вызывает изменений в организме человека в течение всей жизни. Класс опасности вещества определяется по таблице ПДК по ГН 2.2.5.1313-03.

Для минимизации воздействия вредного фактора предлагаются такие средства защиты как респираторы, перчатки резиновые, противогазы.

#### **5.2.3 Обоснование мероприятий по защите персонала предприятия от действия опасных и вредных факторов**

Для обеспечения снижения влияния опасных и вредных факторов на работающих могут быть предприняты следующие решения:

- Систематический осмотр помещения, в котором проводят исследование, на наличие вышедших из строя осветительных приборов;

- Осмотр систем отопления, проверка толщины стен, проверка утеплителя в холодное время года;
- Систематическая проверка влажности на предмет отклонения от допустимой нормы;
- Установка термометра для определения возможного отклонения от допустимых показателей температуры на рабочем месте;
- Выдача спецодежды и переносных приборов для защиты от токсичных веществ, выдача перчаток для защиты от термических ожогов и обморожений;
- Систематическая проверка вентилятора и вытяжки на предмет некорректной работы;

### **5.3 Экологическая безопасность**

В данном подразделе рассмотрено возможное воздействие процесса гидроочистки дизельного топлива и его реализация на окружающую среду, с выявлением предполагаемых источников загрязнения.

Один из самых крупных источников загрязнения был и остается автомобильный транспорт. Выхлопные газы автомобилей, работающих на дизельных двигателях, содержат оксиды углерода, серы, а также сажу и канцерогенные полициклические углеводороды. При выделении вредные вещества и примеси могут раздражать органы дыхания, способствовать образованию кислотных дождей и другим разрушающим атмосферу факторам.

Нормы содержания вредных веществ, выделяемых при сгорании дизельного топлива согласно [39]:

- оксид углерода — 0,5;
- оксид азота — 0,18 - 0,08;
- взвешенные частицы — 0,005;
- сера – 0,035-0,001%

Основным решением проблемы загрязнения атмосферы стало направление экологизации нефтехимических производств, в частности достижение наиболее

высокого качества целевых продуктов. Также для защиты окружающей среды были произведено ужесточение требований к качественным экологическим характеристикам дизельных топлив.

#### **5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

В данном подразделе представлен анализ возможных чрезвычайных ситуаций, которые могут возникнуть при разработке исследования или его эксплуатации на производстве.

##### **5.4.1. Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований**

Ниже представлены возможные чрезвычайные ситуации, которые может инициировать объект исследования:

- Техногенного характера (аварийная ситуации в лаборатории);
- Социального характера (террористический акт);

Наиболее типичной и опасной является ЧС техногенного характера.

Самый вероятный тип ЧС, который может произойти в лаборатории – разлив и возгорание дизельного топлива при соприкосновении с огнем или реагентами для самовоспламенения.

##### **5.4.2 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть при производстве объекта исследования на производстве**

Ниже представлены возможные чрезвычайные ситуации, которые может возникнуть при внедрении данного исследования в производство:

- Техногенного характера (аварийная ситуации);
- Социального характера (террористический акт);
- Стихийного характера (лесные пожары, наводнения, ураганные ветры).

Также наиболее типичной ЧС будет являться ситуация техногенного характера, теоретически вызванная выходом из строя отсеков с хранением



дизельного топлива, самовозгоранием дизельного топлива, пожаром на производстве.

#### **5.4.3 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС**

В любой лаборатории всегда существует вероятность возникновения аварийной ситуации. Для ликвидации аварии разрабатываются планы, в которых предусматриваются мероприятия, направленные на спасение людей, ликвидации аварий.

Оперативная часть плана ликвидации возможных аварий предусматривает способы оповещения об аварии (сигнализация), пути выхода людей из опасных зон, включений аварийной вытяжной вентиляции. К сигнализации безопасности относятся световые, звуковые и цветовые сигналы, знаковая сигнализация и различные указатели.

При возникновении пожара обслуживающему персоналу необходимо:

- производство остановить, на щите нажав кнопку “стоп”, что приведет к автоматической отработке программы “стоп”;
- локализовать очаг возгорания, соблюдая все необходимые меры безопасности, сообщить начальнику смены, позвонить по телефону 01;
- тушение электрооборудование и электропроводки осуществляется только после их обесточивания, либо использовать углекислотный огнетушитель.

В аварийных ситуациях, когда атмосфера лаборатории внезапно оказывается зараженной ядовитыми парами или газами, оставаться в помещении для ликвидации последствий аварии только в противогазе, при отключенных нагревательных приборах.

После дезактивации помещение необходимо проветрить. При возникновении пожара необходимо отключить электронагревательные приборы, вентиляцию, убрать огнеопасные вещества в безопасное место, одновременно, по возможности ликвидировать очаг. Все работники лаборатории должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты: противогазы, респираторы,

маски, изолирующая защитная одежда, аптечка, перчатки, в соответствии с техническим регламентом № 1213. При необходимости персонал эвакуируется в безопасное место.

**Вывод:** В данном разделе были подробно разобраны правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности сотрудников касательно проектирования оптимально комфортной рабочей зоны. Произведен анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в результате работы над исследованием модифицирования топлива низкотемпературными присадками. Также было показано, как предотвратить возникновение опасных факторов и теоретически возможных чрезвычайных ситуаций

Практическая значимость полученных нами данных о социальной ответственности состоит в понимании вредных и опасных факторов с которыми могут столкнуться работники, а также умение выйти из различных чрезвычайных ситуаций, которые могут возникнуть при проведении данного исследования или при его применении на производстве.

## Заключение

На основе квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности (DFT), моделью теоретического приближения B3LYP и базисом 3 – 21G проведена оценка термодинамических параметров реакций азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельной фракции при температуре равной 400°C и давлении - 2 МПа.

На основании термодинамического анализа были выбраны следующие группы азотсодержащих соединений: моноароматические углеводороды с положением атома азота в кольце (пиридин, пиррол, 3-метилпиридин), диароматические углеводороды с положением атома азота в кольце (индол, хинолин, изохинолин), монозамещенные диароматические углеводороды (производные хинолина) с положением атома азота в кольце (2-метилхинолин, 4-метилхинолин), триароматические углеводороды с положением атома азота в кольце (акридин, карбазол), алкилзамещенные нитрилы (3-метилбутаннитрил), ароматические нитрилы (бензонитрил), ароматические амины (анилин, о-толуидин).

С помощью термодинамического анализа определена вероятность протекания реакций, предложена реакционная схема превращений углеводородов, составлена кинетическая и математическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива с учетом превращений азот- и серосодержащих соединений, которая может быть использована для прогнозирования остаточного содержания серы и азота на выходе с установки, исследования влияния технологических параметров и решения различных научно-прикладных задач

## Список литературы

1. Ахметов С.А. Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие, Ч.2. – Уфа:Изд-во УГНТУ, 1997. – 304 с.
2. Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. Гидроочистка топлив: Учебное пособие. – Казань: Изд-во КГТУ. 2008. – 103 с.
3. Кондрашёва Н. К., Кондрашёв Д. О. Технологические расчёты и теории процесса гидроочистки: учеб. пособие. Уфа: ООО "Монография", 2008. 106 с.
4. Химия и технология вторичных процессов переработки нефти: Учеб. пособие. / Л.И. Заботин. – Самара: Самарский государственный технический университет, 2014. – 332 с.
5. Jae Hyung Kim, Xiaoliann Ma. Kinetics of two pathways for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over NiMo, CoMo sulfide, and Nickel phosphide catalysts // *Energy&Fuels*. – 2005. – V. 19. – pp. 353–364.
6. J.H. Kim, X. Ma, C. Song, Y.-K. Lee, S.T. Oyama: Kinetics of Two Pathways for 4,6-Dimethyldibenzothiophene Hydrodesulfurization over NiMo, CoMo Sulfide, and Nickel Phosphide Catalysts // *Energy & Fuels*, 2005, Vol.19, p. 353-364.
7. R.A. Taflan, M.I. Karamangil. Statistical corrosion evaluation of nozzles used in diesel CRI systems // *Fuel* 102 (2012) 41-48.
8. Fahim M.A., Sahhaf T.A., Elkilani A.S. *Fundamentals of Petroleum Refining*. Elsevier, 2010. – 516 p.
9. Jun Xiong, Huaming Li, Lei Yang, Jing Luo, Yanhong Chao, Jingyu Pang, Wenshuai Zhu. Metal-Free Boron Nitride Adsorbent for Ultra-Deep Desulphurization // *AlChe Journal*. (2017). Vol. 63, No. 8, p. 3463-3469.
10. Yahya S. Al-Degs, Amjad H. El-Sheikh, Ramia Z. Al Bakain, Alan P. Newman, Mohammad A. Al-Ghouti. Conventional and upcoming sulphur-cleaning technologies for petroleum fuel: a review // *Energy Technology*, 2016, 4, p. 679-699.
11. Татаурщиков А. А., Иванчина Э. Д., Кривцова Н. И., Занин И. К. Моделирование кинетики превращения серосодержащих соединений в процессе

гидроочистки на основе промышленных данных установки ЛГ-24/7//Нефтепереработка и нефтехимия № 7 – 2016.

12. Францина Е.В., Белинская Н.С., Майлин М.В., Афанасьева Д.А. Исследование влияния температуры и давления процесса гидродепарафинизации на качество и выход дизельной фракции // Технологии нефти и газа. 2018. № 1 (114). С. 7-12.

13. Баскин И.И., Полюлин В.А., Зефиров Н.С. Прогнозирование энтальпий образования алифатических полинитросоединений // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2001. – Т. 42. – № 6. – С. 387–389.

14. Полещук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 146 с.

15. Анчита Хорхе. Переработка тяжелой нефти. Реакторы и моделирование процессов: перевод с английского / Х. Анчита; под ред.: О. Ф. Глаголева, В. А. Винокуров. - Санкт-Петербург: Профессия, 2015. - 588 с.

16. Магарил Е.Р., Магарил Р.З. Моторные топлива: учебное пособие / Е.Р. Магарил, Р.З. Магарил. - М.: КДУ, 2008. - 160 с.

17. Дж. Х. Гэри, Г. Е. Хэндверк, М. Дж. Кайзер. Технологии и экономика нефтепереработки / пер. с англ. 5-го изд. Под ред. О.Ф. Глаголевой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2013. – 440 с.

18. Борзов, Андрей Николаевич. Моделирование и управление процессом гидроочистки дизельного топлива Дис. канд. техн. наук: 05.13.06 СПб., 2005 с.

19. Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций: Учеб. -метод. комплекс для студ. спец. 1-48 01 03 в 2-х ч./Сост.: С.М. Ткачев – ч.1 Курс лекций. – Новополюцк: ПГУ, 2006. – 345 с.

20. Ахметов С. А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие / С. А. Ахметов, Т. П. Сериков и др. – Спб.: Недра, 2006. – 868 с.

21. Левинтер М.Е., Ахметов С.А. Глубокая переработки нефти. – М.: Химия, 1992.
22. Каминский Э.Ф. Глубокая переработка нефти. - Уфа, 2001. - 385 с.
23. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке: 3-изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1979. - 344 с., ил.
24. Елькина И.М. Экспресс-контроль технологических параметров катализаторов и носителей по люминесцентным характеристикам: диссертация кандидата технических наук: 05.17.08, 05.11.13. - Ангарск, 2007. - 187 с
25. Олтырев А.Г. Закономерности производства и применения катализаторов промышленных процессов гидроочистки и риформинга: диссертация кандидата технических наук: – Москва, 2009 - 187 с.
26. Носители и нанесенные катализаторы: Теория и практика / Элвин Б. Стайлз; Пер. с англ. Л. А. Абрамовой, А. В. Кучерова; Под общ. ред. А. А. Слинкина. - М.: Химия, 1991. - 232 с.: ил.
27. Hongping Li, Wenshuai Zhu, Siwen Zhu, and Jiexiang Xia, Yonghui Chang, Wei Jiang and Ming Zhang, Yuwei Zhou, Huaming Li. The Selectivity for Sulfur Removal from Oils: An Insight from Conceptual Density Functional Theory // AlChE Journal. 2016 Vol. 62, No. 6, p. 2087-2100.
28. Diego Valencia, Laura Pena, and Isidoro Garcia-Cruz. Reaction Mechanism of Hydrogenation and Direct Desulfurization Routes of Dibenzothiophene-Like Compounds: A Density Functional Theory Study // International Journal of Quantum Chemistry 2012, 112, 3599–3605.
29. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. 4-е изд. - М.: "Химия", 1991 - 448 с.
30. Видяев И.Г., Серикова Г.Н., Гаврикова Н.А. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.А. Гаврикова, Н.В. Шаповалова, Л.Р. Тухватулина З.В. Кри-ницына; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 36 с

31. СанПиН 2.2.4.548-96. Физические факторы производственной среды. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. Санитарные правила и нормы.
32. Технический регламент о безопасности средств индивидуальной защиты от 24 декабря 2009г. № 1213 (с изменениями от 20 декабря 2010 года).
33. ГОСТ 12.1.007 – 76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями N 1,2). – М.: Стандартиформ, 2007. – 7 с. стандартов, 2000. – 16 с
34. ГОСТ Р 22.0.02 – 94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях (с Изменением N 1). – М.: Издательство.
35. СП 52.13330.2016. Свод правил «Естественное и искусственное освещение».
36. СанПиН 2.2.4.3359-16 "Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах"
37. ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов по безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
38. СП 51.13330.2011 Защита от шума.
39. ГОСТ Р 52368-2005 Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия.

## Приложение А

### Схема установки гидроочистки дизельных фракций

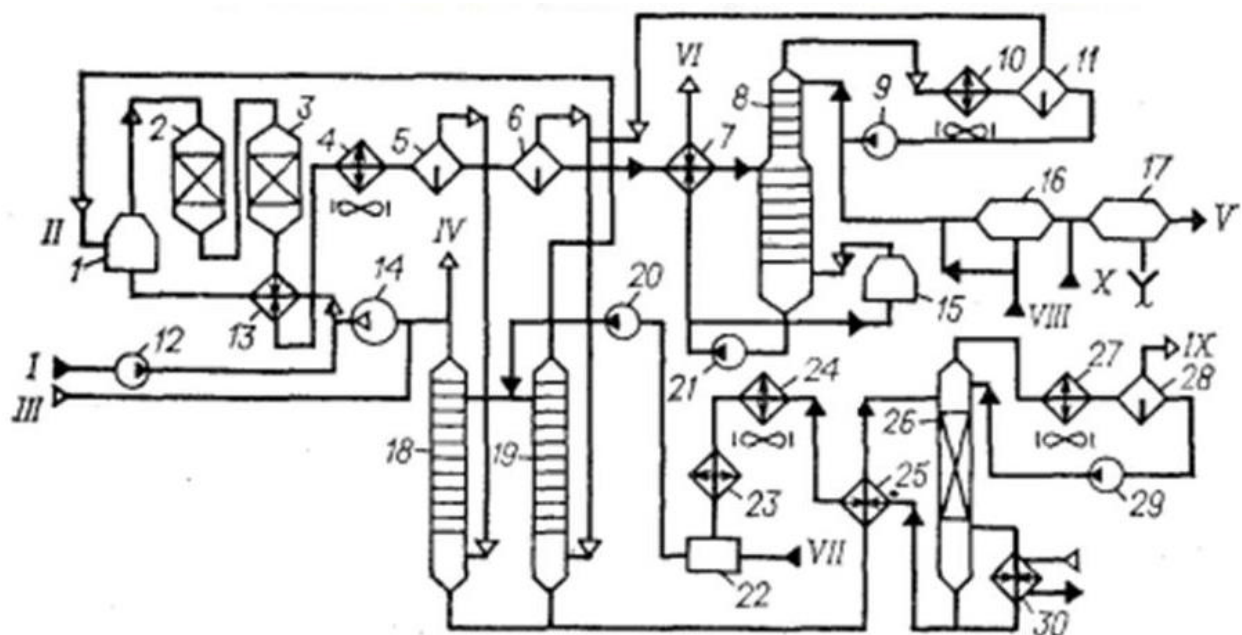


Рисунок А.1 - Принципиальная технологическая схема процесса ГО.

1, 15 — печи; 2, 3 — реакторы; 4, 10, 23, 24, 27 — холодильники; 5, 6, 11, 28 — сепараторы; 7, 13, 25 — теплообменники; 8, 18, 19, 26 — колонны; 9, 12, 20, 21, 29 — насосы; 14 — компрессор; 16, 17, 22 — емкости; 30 — кипятильник; I — сырье; II — углеводородный газ; III — свежий водород с установки риформинга; IV — отдуваемый водородсодержащий газ; V — бензин; VI — гидроочищенное дизельное топливо; VII — моноэтаноламин; VIII — 10%-ный раствор едкого натра; IX — сероводород; X — вода.



## Приложение Б

Кинетическая модель процесса гидроочистки дизельных фракций

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_1 * C_1 * C_{H2}^5;$$

$$\frac{dC_2}{dt} = -k_2 * C_2 * C_{H2}^3 + k_{-2} * C_3 * C_{NH3};$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_3}{dt} = & k_4 * C_5 * C_{H2} + k_5 * C_7 * C_{H2} + k_3 * C_4 * C_{H2} + k_1 * C_1 * C_{H2}^5 + k_2 * C_2 \\ & * C_{H2}^3 - k_{-2} * C_3 * C_{NH3}; \end{aligned}$$

$$\frac{dC_4}{dt} = -k_3 * C_4 * C_{H2};$$

$$\frac{dC_5}{dt} = -k_4 * C_5 * C_{H2};$$

$$\frac{dC_6}{dt} = -k_6 * C_6 * C_{H2}^4 + k_{-6} * C_7 * C_{NH3};$$

$$\frac{dC_7}{dt} = k_6 * C_6 * C_{H2}^4 - k_{-6} * C_7 * C_{NH3} - k_5 * C_7 * C_{H2} + k_{-7} * C_{11} * C_{H2}^3 - k_7 * C_7;$$

$$\frac{dC_8}{dt} = -k_8 * C_8 * C_{H2}^3;$$

$$\frac{dC_9}{dt} = -k_9 * C_9 * C_{H2}^3;$$

$$\frac{dC_{10}}{dt} = -k_{10} * C_{10} * C_{H2}^4 + k_{-10} * C_{11} * C_{NH3};$$

Продолжение приложения Б

$$\begin{aligned}\frac{dC_{11}}{dt} = & k_7 * C_7 - k_{-7} * C_{11} * C_{H2}^3 + k_8 * C_8 * C_{H2}^3 + k_9 * C_9 * C_{H2}^3 + k_{10} * C_{10} * C_{H2}^4 \\ & - k_{-10} * C_{11} * C_{NH3} + k_{11} * C_{12} * C_{H2}^3 - k_{-11} * C_{11} * C_{H2S} + k_{12} * C_{13} \\ & * C_{H2}^3 - k_{-12} * C_{11};\end{aligned}$$

$$\frac{dC_{12}}{dt} = -k_{11} * C_{12} * C_{H2}^3 + k_{-11} * C_{11} * C_{H2S};$$

$$\begin{aligned}\frac{dC_{13}}{dt} = & -k_{12} * C_{13} * C_{H2}^3 + k_{-12} * C_{11} + k_{13} * C_{14} * C_{H2}^2 - k_{-13} * C_{13} * C_{H2S} + k_{14} \\ & * C_{15} * C_{H2}^3 - k_{-14} * C_{13} * C_{NH3} - k_{15} * C_{13};\end{aligned}$$

$$\frac{dC_{14}}{dt} = -k_{13} * C_{14} * C_{H2}^2 + k_{-13} * C_{13} * C_{H2S};$$

$$\frac{dC_{15}}{dt} = -k_{14} * C_{15} * C_{H2}^3 + k_{-14} * C_{13} * C_{NH3};$$

$$\frac{dC_{16}}{dt} = k_{15} * C_{13};$$

$$\begin{aligned}\frac{dC_{17}}{dt} = & -5 * k_1 * C_1 * C_{H2}^5 - 3 * k_2 * C_2 * C_{H2}^3 + 3 * k_{-2} * C_3 * C_{NH3} - k_3 * C_4 \\ & * C_{H2} - k_4 * C_5 * C_{H2} - 4 * k_6 * C_6 * C_{H2}^4 + 4 * k_{-6} * C_7 * C_{NH3} - k_5 \\ & * C_7 * C_{H2} + 3 * k_7 * C_7 - 3 * k_{-7} * C_{11} * C_{H2}^3 - 3 * k_8 * C_8 * C_{H2}^3 - 3 \\ & * k_9 * C_9 * C_{H2}^3 - 4 * k_{10} * C_{10} * C_{H2}^4 + 4 * k_{-10} * C_{11} * C_{NH3} - 3 \\ & * k_{11} * C_{12} * C_{H2}^3 + 3 * k_{-11} * C_{11} * C_{H2S} - 3 * k_{12} * C_{13} * C_{H2}^3 + 3 \\ & * k_{-12} * C_{11} - 2 * k_{13} * C_{14} * C_{H2}^2 + 2 * k_{-13} * C_{13} * C_{H2S} - 3 * k_{14} \\ & * C_{15} * C_{H2}^3 + 3 * k_{-14} * C_{13} * C_{NH3} + k_{15} * C_{13};\end{aligned}$$

## Продолжение приложения Б

$$\begin{aligned} \frac{dC_{18}}{dt} = & k_1 * C_1 * C_{H2}^5 + k_2 * C_2 * C_{H2}^3 - k_{-2} * C_3 * C_{NH3} + k_6 * C_6 * C_{H2}^4 - k_{-6} * C_7 \\ & * C_{NH3} + k_8 * C_8 * C_{H2}^3 + k_9 * C_9 * C_{H2}^3 + k_{10} * C_{10} * C_{H2}^4 - k_{-10} * C_{11} \\ & * C_{NH3} + k_{14} * C_{15} * C_{H2}^3 - k_{-14} * C_{13} * C_{NH3}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{19}}{dt} = & k_4 * C_5 * C_{H2} + k_{11} * C_{12} * C_{H2}^3 - k_{-11} * C_{11} * C_{H2S} + k_{13} * C_{14} * C_{H2}^2 \\ & - k_{-13} * C_{13} * C_{H2S}, \end{aligned}$$

где  $C_1$  - концентрация моноароматических углеводородов с атомом азота в кольце, моль/л;

$C_2$  - концентрация алкилзамещенных нитрилов, моль/л;

$C_3$  - концентрация парафинов, моль/л;

$C_4$  - концентрация олефинов, моль/л;

$C_5$  - концентрация сульфосоединений, моль/л;

$C_6$  - концентрация ароматических аминов, моль/л;

$C_7$  - концентрация нафтен, моль/л;

$C_8$  - концентрация ароматических нитрилов, моль/л;

$C_9$  - концентрация диароматических углеводородов с атомом азота в кольце, моль/л;

$C_{10}$  - концентрация монозамещенных диароматических углеводородов с положением атома азота в кольце, моль/л;

$C_{11}$  - концентрация моноароматических углеводородов, моль/л;

$C_{12}$  - концентрация бензтиофенов, моль/л;

$C_{13}$  - концентрация биароматических углеводородов, моль/л;

$C_{14}$  - концентрация дибензтиофенов, моль/л;

$C_{15}$  - концентрация триароматических углеводородов с положением атома азота в кольце, моль/л;

## Окончание приложения Б

$C_{16}$  - концентрация кокса, моль/л;

$C_{H_2}$  - концентрация молекулы водорода, моль/л;

$C_{NH_3}$  - концентрация аммиака, моль/л;

$C_{H_2S}$  - концентрация сероводорода, моль/л;

$k_1 \dots k_{23}$  - константы скорости соединений соответственно;

$t$  - Время, с;

Начальные условия:

$t = 0$  с;

$C_i = C_0$ , моль/л, где  $C_i$  - концентрации представленных выше соединений.

## Приложение В

Математическая модель процесса гидроочистки дизельных фракций

```
program hydrotreating;
type
  mas = array[1..23] of real; // константы
  arr = array[1..19] of real; // кол-во соединений
const
  n = 19;
  Temp = 330.0; // Температура, °C
  Rr = 8.314;
  Tn = 0;
  Tk = 1800;
  {hT = 1.0; ttk = 10.0;} h = 1;
var
  c, f, mol_l, density, Mr: arr;
  k, k0, Ea: mas;
  T, tt: real;
  i, j, jn: integer;
  r1: text;
  function fun(x, m: real): real;
  begin
    fun := exp(ln(x) * m);
  end;
  procedure getMol_l (c: arr; var mol_l: arr);
  var
    i: integer;
  begin
    for i:= 1 to n do
      mol_l[i] := 10 * c[i] * density[i] / Mr[i]
    end;
  procedure getMas (mol_l: arr; var c: arr);
  var
    i: integer;
    s: real;
  begin
    s := 0;
    for i:= 1 to n do
      begin
        c[i] := mol_l[i] * Mr[i] / density[i] * 1000;
        s := s + c[i]
      end;
    for i:= 1 to n do
      c[i] := c[i] / s * 100
    end;
  procedure pr(c: arr; var f: arr);
```

## Продолжение приложения В

```

var
  i: integer;
  r:mas;
begin
  randomize;
  for i:= 1 to 23 do
    begin
      k[i]:= {k0[i] * exp(-Ea[i] / (Rr * (Temp + 273)))} 1e-14;
    end;
    r[1]:=k[1]*c[1]*sqr(sqr(C[17]))*C[17];
    r[2]:=k[2]*c[2]*sqr(C[17])*C[17];
    r[3]:=k[3]*c[3]*c[18];
    r[4]:=k[4]*c[4]*c[17];
    r[5]:=k[5]*c[5]*c[17];
    r[6]:=k[7]*c[6]*sqr(sqr(C[17]));
    r[7]:=k[8]*c[7]*c[18];
    r[8]:=k[6]*c[7]*c[17];
    r[9]:=k[9]*c[7];
    r[10]:=k[10]*c[11]*sqr(C[17])*C[17];
    r[11]:=k[11]*c[8]*sqr(C[17])*C[17];
    r[12]:=k[12]*c[9]*sqr(C[17])*C[17];
    r[13]:=k[13]*c[10]*sqr(sqr(C[17]));
    r[14]:=k[14]*c[11]*c[18];
    r[15]:=k[15]*c[12]*sqr(C[17])*C[17];
    r[16]:=k[16]*c[11]*c[19];
    r[17]:=k[17]*c[13]*sqr(C[17])*C[17];
    r[18]:=k[18]*c[11];
    r[19]:=k[19]*c[14]*sqr(c[17]);
    r[20]:=k[20]*c[13]*c[19];
    r[21]:=k[21]*c[15]*sqr(C[17])*C[17];
    r[22]:=k[22]*c[13]*c[18];
    r[23]:=k[23]*c[13];
    f[1] := -r[1];
    f[2] := -r[2]+r[3];
    f[3] := r[5]+r[8]+r[4]+r[1]+r[2]-r[3];
    f[4] := -r[4];
    f[5] := -r[5];
    f[6] := -r[6]+r[7];
    f[7] := r[6]-r[7]-r[8]-r[9]+r[10];
    f[8] := -r[11];
    f[9] := -r[12];
    f[10] := -r[13]+r[14];
    f[11] :=r[9]-r[10]+r[11]+r[12]+r[13]+r[14]+r[15]-r[16]+r[17]-r[19];
    f[12] := -r[15]+r[16];
    f[13] :=-r[17]+r[18]+r[19]-r[20]+r[21]-r[22]-r[23];
    f[14] := -r[19]+r[20];
    f[15] := -r[21]+r[22];
    f[16] := r[23];

```

## Продолжение приложения В

```

f[17] := -5*r[1]-3*r[2]-3*r[3]-r[4]-r[5]-4*r[6]+4*r[7]-r[8]+3*r[9]-3*r[10]-3*r[11]-3*r[12]-
4*r[13]+4*r[14]-3*r[15]+3*r[16]-3*r[17]+3*r[18]-2*r[19]+2*r[20]-3*r[21]+3*r[22]+r[23];
f[18] := r[1]+r[2]-r[3]+r[6]-r[7]+r[11]+r[12]+r[13]-r[14]+r[21]-r[22];
f[19] := r[5]+r[15]-r[16]+r[19]-r[20];
end;

procedure rk(var c: arr);
var
  c1, f, a1, a2, a3, a4: arr;
  i: integer;
begin
  pr(c, f);
  for i := 1 to n do
    begin
      a1[i] := h * f[i];
      c1[i] := c[i] + a1[i] / 2;
    end;
  pr(c1, f);
  for i := 1 to n do
    begin
      a2[i] := h * f[i];
      c1[i] := c[i] + a2[i] / 2;
    end;
  pr(c1, f);
  for i := 1 to n do
    begin
      a3[i] := h * f[i];
      c1[i] := c[i] + a3[i];
    end;
  pr(c1, f);
  for i := 1 to n do
    begin
      a4[i] := h * f[i];
      c[i] := c[i] + (a1[i] + 2 * a2[i] + 2 * a3[i] + a4[i]) / 6;
    end;
  end;
begin
  assign(r1, 'rrk.pas');
  rewrite(r1);
  //c[1] := Ca0; c[2] := Cb0; c[3] := Cc0; c[4] := Cd0;
  for i:= 1 to n do
    begin
      c[i]:= 5.26;
      Density[i]:= 700;
      Mr[i]:= 100
    end;
  getMol_l (c, mol_l);
  writeln(r1, 'Значения концентраций');
  write({r1,} ' Время ');

```

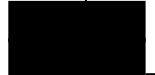
## Окончание приложения В

```
for i:= 1 to n do
  write( ' c[', i,']');
writeln;
writeln(r1, t:8:1, ' ', c[1]:5:2, ' ', c[2]:5:2, ' ', c[3]:5:2, ' ', c[4]:5:2);
t:= tn;
write({r1,} t:8:1{, ' ', c[1]:5:2, ' ', c[2]:5:2, ' ', c[3]:5:2, ' ', c[4]:5:2});
  for i:= 1 to n do
    write(c[i]:8:4);
    writeln;
repeat
  rk(mol_l);
  t := t + h;
  getMas (mol_l, c);
until t > tk;
write({r1,} t:8:1{, ' ', c[1]:5:2, ' ', c[2]:5:2, ' ', c[3]:5:2, ' ', c[4]:5:2});
  for i:= 1 to n do
    write(c[i]:8:4);
close(r1);
end.
```



## Приложение Г

Таблица Г.1 - Календарный план-график проведения НИОКР по теме

| № работ | Вид работ                                          | Исполнители    | Т <sub>кп</sub> ,<br>кал.<br>дн. | Продолжительность выполнения работ                                                 |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |   |                                                                                      |                                                                                       |                                                                                       |   |     |   |   |
|---------|----------------------------------------------------|----------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---|-----|---|---|
|         |                                                    |                |                                  | февраль                                                                            |                                                                                     |                                                                                     | март                                                                                |   |                                                                                      | апрель                                                                                |                                                                                       |   | май |   |   |
|         |                                                    |                |                                  | 1                                                                                  | 2                                                                                   | 3                                                                                   | 1                                                                                   | 2 | 3                                                                                    | 1                                                                                     | 2                                                                                     | 3 | 1   | 2 | 3 |
| 1       | Получение задания и составление плана работ        | Руков.,инженер | 1                                |   |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |   |                                                                                      |                                                                                       |                                                                                       |   |     |   |   |
| 2       | Литературный обзор                                 | Инженер        | 16                               |  |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |   |                                                                                      |                                                                                       |                                                                                       |   |     |   |   |
| 3       | Изучение технологического процесса                 | Инженер        | 5                                |                                                                                    |  |                                                                                     |                                                                                     |   |                                                                                      |                                                                                       |                                                                                       |   |     |   |   |
| 4       | Теоретический анализ                               | Руков.,инженер | 10                               |                                                                                    |                                                                                     |  |                                                                                     |   |                                                                                      |                                                                                       |                                                                                       |   |     |   |   |
| 5       | Расчет термодинамических и кинетических параметров | Инженер        | 16                               |                                                                                    |                                                                                     |                                                                                     |  |   |                                                                                      |                                                                                       |                                                                                       |   |     |   |   |
| 6       | Обработка результатов                              | Руков.,инженер | 8                                |                                                                                    |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |   |  |                                                                                       |                                                                                       |   |     |   |   |
| 7       | Оформление таблиц, данных, графиков                | Инженер        | 8                                |                                                                                    |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |   |                                                                                      |  |                                                                                       |   |     |   |   |
| 8       | Обсуждение результатов                             | Руков.,инженер | 4                                |                                                                                    |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |   |                                                                                      |  |                                                                                       |   |     |   |   |
| 9       | Разработка презентации и раздаточного материала    | Инженер        | 25                               |                                                                                    |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |   |                                                                                      |                                                                                       |  |   |     |   |   |



- Инженер



- Руководитель