

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

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

Отделение химической инженерии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива
УДК 665.753.4:665.658.2:519.876

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2KM71	Рудых Марина Евгеньевна		

Руководитель

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

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

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

По разделу «Социальная ответственность»

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

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

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

Томск – 2019 г.

ПЛАНИРУЕМЫ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ (ООП 18.04.02)

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

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

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

Школа Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки (специальность) _18.04.02. «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» (Инжиниринг нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производств)___
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

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

**ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Магистерская диссертация

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

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ71	Рудых Марина Евгеньевна

Тема работы:

Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	от 13.02.19 г. №1132/с

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

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе <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>	Литературные данные о процессе гидроочистки дизельного топлива и протекающих реакциях
--	---

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Введение. Сераорганические соединения в сырье нефтепереработки. Процесс гидроочистки дизельного топлива: принципиальная технологическая схема установки; влияние технологических параметров на процесс гидроочистки; катализ в гидроочистке; химизм процесса гидроочистки дизельного топлива. Стандарты, регулирующие качество дизельного топлива.</p> <p>Экспериментальная часть: объект и методы исследования; кинетическая модель; физико-химические свойства компонентов и сырья; расчет фактора Тиле для катализатора; построение математической модели процесса гидроочистки.</p>
<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Креницына З.В., отделение социально-гуманитарных наук, доцент, к.т.н.</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Сотникова А.А., отделение общетехнических дисциплин, ассисент</p>
<p>Иностранный язык</p>	<p>Макаровских А.В., отделение иностранных языков, старший преподаватель</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	
<p>Литературный обзор</p>	

<p>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</p>	<p>14.01.19 г.</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
2КМ71	Рудых М.Е.		14.01.19 г.

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

Студенту:

Группа	ФИО
2KM71	Рудых Марина Евгеньевна

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

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Бюджет затрат НИИ составляет 230598 рублей
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Нормы и нормативы расходования ресурсов
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Учтены отчисления во внебюджетные фонды

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

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

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

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

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2KM71	Рудых Марина Евгеньевна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ71	Рудых Марина Евгеньевна

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

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования	Объектом исследования является методика изучения процесса гидроочистки дизельного топлива . Рабочая зона – компьютерный класс. Область применения – предприятия нефтепереработки, научные институты, проектные организации.
--	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:	<p>При выполнении научно-исследовательской работы необходимо следовать требованиям:</p> <ul style="list-style-type: none"> - СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 - Гигиенические требования к персональным электронно - вычислительным машинам и организации работы; - СанПиН 2.2.4.548-96 - Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений; - СНиП 23-05-95 - Естественное и искусственное освещение; - СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 - Гигиенические требования к персональным электронно - вычислительным машинам и организации работы: санитарно- эпидемиологические правила и нормативы; - СНиП 41-01-2003 - Отопление, вентиляция и кондиционирования; - ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты; - ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. - ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная техника для защиты объектов.
--	--

	Основные виды. Размещение и обслуживание
2. Производственная безопасность:	<p>Вредные факторы:</p> <ul style="list-style-type: none"> - неудовлетворительные показатели микроклимата - недостаточное освещение рабочей зоны - напряженность рабочего процесса - неудовлетворительная работа системы вентиляции - воздействие электромагнитного излучения <p>Опасные факторы:</p> <ul style="list-style-type: none"> - поражение электрическим током - возникновение пожара
3. Экологическая безопасность:	Объект исследования не является угрозой окружающей среде.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	Наиболее вероятная причина чрезвычайной ситуации - пожар.

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

Задание выдал консультант:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ71	Рудых Марина Евгеньевна		

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 110 с., 8 рис., 32 табл., 39 источников литературы.

Ключевые слова: гидроочистка, дизельное топливо, серосодержащие соединения, катализатор, активные центры, фактор Тиле, математическая модель реактора идеального вытеснения.

Объектом данного исследования является процесс гидроочистки.

Цель работы – создание математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива.

Был изучен процесс гидроочистки, составлена формализованная схема превращений серосодержащих соединений, определена взаимосвязь фракционного состава дизельных топлив с содержанием сернистых соединений, рассчитали фактор Тиле.

В результате исследования была составлена кинетическая модель процесса гидроочистки дизельных фракций и разработана модель реактора идеального вытеснения.

Степень внедрения: находится на стадии исследования.

Оглавление

Введение	14
1 Процесс гидроочистки	17
1.1 Сераорганические соединения в сырье нефтепереработки	18
1.2 Химизм процесса.....	19
1.3 Катализ в гидроочистке	23
1.4 Технология гидроочистки	27
1.5 Стандарты, регулирующие качество дизельного топлива	33
1.6. Ограничения по содержанию серы в Российской Федерации	36
1.7 Влияние термодинамических параметров	38
2. Экспериментально-практическая часть	43
2.1 Формализованная модель процесса гидроочистки.....	43
2.2 Взаимосвязь фракционного состава дизельных топлив с содержанием сернистых соединений	47
2.3 Расчёт фактора Тиле.....	53
2.4 Построение кинетической модели процесса.....	56
2.5 Модель реактора идеального вытеснения.....	57
3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение .	60
3.1 Предпроектный анализ.....	60
3.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	60
3.1.2 Диаграмма Исикавы	61
3.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	61
3.1.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования	63
3.2 Инициация проекта	64
3.3 Планирование управления научно-техническим проектом	68
3.3.1 Иерархическая структура работ проекта.....	68
3.3.2 Контрольные события проекта	69

3.3.3 План проекта.....	69
3.3.4 Бюджет научного исследования	71
3.3.5 Организационная структура проекта.....	76
3.3.6 Матрица ответственности	77
3.3.7 План управления коммуникациями проекта.....	78
3.3.8 Реестр рисков проекта	79
3.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	79
3.4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования	79
4 Социальная ответственность	83
4.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	83
4.2 Производственная безопасность	84
4.2.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов	85
4.2.1.1 Неудовлетворительные показатели микроклимат	85
4.2.1.2 Недостаточное освещение рабочей зоны	86
4.2.1.3 Напряженность рабочего процесса.....	87
4.2.1.4 Неудовлетворительная работа системы вентиляции.....	88
4.2.1.5 Поражение электрическим током	89
4.2.1.6 Возникновение пожара.....	89
4.2.2 Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов	90
4.2.2.1 Неудовлетворительные показатели микроклимат	90
4.2.2.2 Недостаточное освещение рабочей зоны	90
4.2.2.3 Напряженность рабочего процесса.....	91
4.2.2.4 Неудовлетворительная работа системы вентиляции	91
4.2.2.5 Поражение электрическим током	92
4.2.2.6 Возникновение пожара.....	92
4.3 Экологическая безопасность	94
4.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	95
Заключение	97

Список используемых источников.....	99
Приложение I.....	104

Введение

Изначально нефть в своем составе содержит значительное количество соединений серы, азота и кислорода. На стадии первичной переработки, когда нефть разделяют на фракции, эти соединения никуда не исчезают и остаются в нефтяных дистиллятах. Повышенное содержание данных веществ оказывает негативное воздействие на аппаратуру, вызывая ее коррозию, повышает токсичность топлива тем самым, снижая его качество.

Также серо-, кислород- и азотосодержащие соединения негативно влияют на дальнейшей стадии переработки, отравляя катализаторы, ухудшая качество и выход целевых продуктов.

В настоящее время гидрогенизационные процессы занимают ведущее положение среди вторичных процессов переработки нефтяного сырья, что продиктовано рядом обстоятельств, куда входят:

1) непрерывное увеличение в общем мировом балансе нефтепереработки сернистых и высокосернистых нефтей;

2) совершенствование и ужесточение регулирующих нормативов и международных стандартов, способствующих охране природы и обеспечивающих более высокое качество товарных нефтепродуктов;

3) развивающаяся тенденция использования высокоактивных и высокоселективных катализаторов в каталитических процессах нефтепереработки, что требует наличия предварительного гидрооблагораживания сырья с целью удаления каталитических ядов, одним из которых являются сернистые соединения. Такими процессами, например, являются каталитический крекинг и каталитический риформинг. В данных процессах используются высокочувствительные к ядам дорогостоящие катализаторы, включая платиновые;

4) необходимость углубления переработки нефти с целью увеличения выхода полезного продукта в связи с ограниченными запасами

нефти на Земле.

Гидроочистка является объектом дискуссий во многих научно-технических изданиях, связанных с химической промышленностью. Поднимается вопрос об утилизации серы, получаемой из нефти, для производства серной кислоты. Например, в 2005 году 64 миллиона тонн серы было получено с установок гидроочистки [1].

В связи с возрастающей ролью процессов гидроочистки в нефтеперерабатывающей промышленности назревает необходимость разработки программных комплексов, реализующих математическую модель гидроочистки.

В рамках данной магистерской работы на основе существующих представлений о процессе гидроочистки разрабатываются алгоритмы расчета выхода продуктов в зависимости от состава сырья, температуры, давления и других параметров. В дополнение к этому возможен расчёт активности катализатора и прогнозирование его работы.

Создается программа, реализующая данные алгоритмы, и, тем самым, позволяющая подобрать оптимальные условия работы реактора гидроочистки, а также изучить свойства и эффективность различных катализаторов в тех или иных условиях. Не исключается возможность внедрения готовой компьютерной моделирующей системы в реальное производство в будущем.

Актуальность исследований в данной работе определяется широкой востребованностью процесса гидроочистки и поиском новых методов управления процессом с целью повышения его эффективности. Цель работы – создание математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. На основании известного химизма процесса гидроочистки разработать формализованную модель процесса гидроочистки.
2. Установить взаимосвязь фракционного состава дизельных топлив с

содержанием сернистых соединений.

3. Определить область протекания процесса с помощью фактора Тиле.
4. Построение кинетической модели процесса и модели реактора идеального вытеснения.

Объектами исследования в данной магистерской диссертации являются компьютерная моделирующая система и данные мониторинга работы промышленной установки.

В качестве методов исследования использовались программы ACD/Labs.

Научная новизна работы состоит в дополнении существующей математической модели значимыми условиями, в частности, путем учета дезактивации катализатора, а также уточнении термодинамических параметров для получения более точных расчетов с наименьшей погрешностью.

Практическая ценность заключается в создании и возможности использования инновационного программного продукта, позволяющего решать реально возникающие на производстве технологические задачи, а именно позволит предприятиям оптимизировать режим работы установки гидроочистки с наименьшими затратами.

1 Процесс гидроочистки

В сырой нефти содержится самые различные виды примесей. В дальнейшем при перемещении нефтяных фракций по установкам нефтеперерабатывающего завода данные примеси могут оказать негативное воздействие на оборудование, а также на катализаторы и качество конечных продуктов. Также, содержание разного рода примесей в нефтепродуктах строго регламентируется.

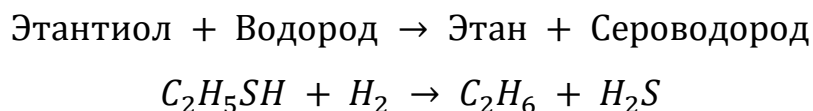
Процесс гидроочистки выполняет очень важную функцию, удаляя многие примеси из нефтяных дистиллятов, тем самым помогая на ранних стадиях переработки облагородить топливо и улучшить его эксплуатационные свойства. В частности, данный процесс позволяет снизить коррозионную агрессивность топлив и их склонность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

Процесс гидроочистки является базовым и должен входить в схему переработки нефти на каждом крупном нефтеперерабатывающем предприятии, так как все больше ужесточаются требования к товарным нефтепродуктам, также и к дизельному топливу. Данный процесс, используется как один из ключевых в обеспечении нефтяных дистиллятов качества, соответствующего экологическим стандартам, а также в получении топлив международного класса, таких как Евро - 5,6.

С точки зрения современной науки процесс гидрообессеривания основывается на реакциях гидрогенолиза – типа реакций гидрирования, которые включают разрыв связей C-X, где C – углерод, а X – атом серы, азота или кислорода. Реакции такого рода также называются

гетеролитическими. В связи с этим газообразными продуктами являются пар, нитрид водорода и сульфид водорода [2] [3].

Так, например, гидрообессеривание этантиола, который присутствует во многих нефтях, может быть описано формулой:



1.1 Сераорганические соединения в сырье нефтепереработки

Сера является одним из постоянных компонентов в составе нефти. Она содержится как в свободном состоянии, например, раствор серы в нефти, так и в виде сероводорода, который также растворен в нефти.

Тиоэфиры, сложные тиоэфиры, тиоацетали характеризуются наличием C-S-C-связей. По отношению к C-C связи, C-S связь более длинная, так как атом S крупнее, и данная связь на 10% слабее. Тиоэфиры обычно получают при алкилировании тиолов [4].

Тиоацетали и тиокетали включают в себя последовательность C-S-C-S-C и представляют собой подкласс тиоэфиров. Тиоацетали и тиокетали могут быть использованы для защиты карбонильной группы в органическом синтезе .

Тиоэфиры имеют общую структуру R-CO-S-R. Они относятся к обычным эфирам, но более активны [5].

Также существуют выше классы соединений серы в насыщенных и ненасыщенных гетероциклических структурах, часто в сочетании с другими гетероатомами, как показано на примере тиранов, тириенов, тиэтанов, дитиэтанов, тиоланов, тианов, дитианов, тиэфанов, тиэффинов, тиазолов, изотиазолов и тиофены. Последние три соединения представляют собой особый класс серосодержащих гетероциклических соединений, относящихся к классу ароматических .

Однако, как ароматический заместитель, тио группа является менее эффективной в качестве активирующей группы, чем алкоксигруппы. Дибензотиофена. Трициклический гетероцикл, состоящий из двух конденсированных бензольных колец с центральным кольцом тиофена широко встречается в более тяжелых фракциях нефти, а также его алкилзамещённых производных [6].

Тиолы, дисульфиды, полисульфиды – тиольной группы содержат функциональную группу R-SH. Тиолы структурно похожи на спирты, но их функциональные группы очень различны по своим химическим свойствам. Тиолы более нуклеофильны, более кислы, и легче окисляются.

Компьютерное моделирование показывает, что связи в гетероатомных соединениях в нефти очень полярны с сильными отрицательными зарядами, расположенными на стороне углерода.

Дизельное топливо, поступающее на гидроочистку, может содержать широкий спектр органических серосодержащих соединений включая:

- тиолы ($R - S - H$);
- тиофены (C_4H_4S), одни из наиболее распространённых в нефти;
- сульфиды ($R - S$), включающие один атом серы;
- дисульфиды, включающие два атома серы;
- бензтиофены, как ароматические аналоги тиофенов;
- дибензтиофены, с двумя бензольными кольцами.

Все эти соединения серы являются продуктами разложения содержащих серу биологических веществ, присутствовавших во время формирования природного ископаемого топлива или, иными словами, сырой нефти.

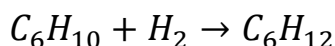
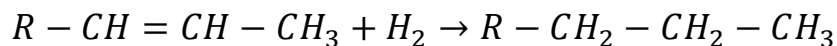
1.2 Химизм процесса

В отличие от других гидрогенизационных процессов гидроочистку осуществляют в сравнительно мягких условиях, поэтому превращение

затрагивает, в основном, неуглеводородные компоненты. Для гидроочистки характерны следующие реакции [5]:

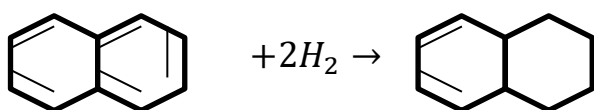
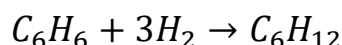
а) для углеводородных компонентов:

– насыщение непредельных углеводородов



При 350–450⁰С наблюдается почти полное гидрирование непредельных углеводородов при относительно низком парциальном давлении водорода;

– насыщение ароматических колец на примере бензола и нафталина:

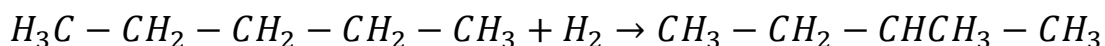


Сколько-нибудь значительное гидрирование бензольного кольца при использовании алюмокобальтмолибденового катализатора не наблюдается;

- крекинг алканов и циклоалканов. Возможность протекания этих реакций возрастает с увеличением температуры и давления;

- деалкилирование алкилбензолов;

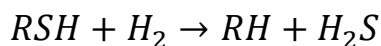
- гидроизомеризация алканов



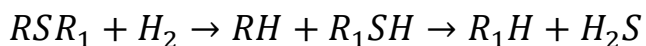
б) для неуглеводородных компонентов:

- гидрогенолиз сернистых соединений. Все серосодержащие соединения подвергаются гидрогенолизу до сероводорода и соответствующих углеводородов:

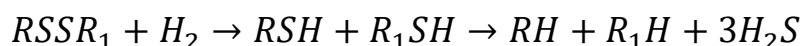
- меркаптаны



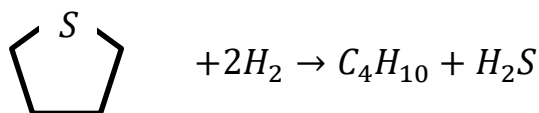
- сульфиды



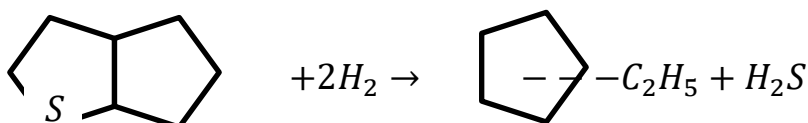
- дисульфиды



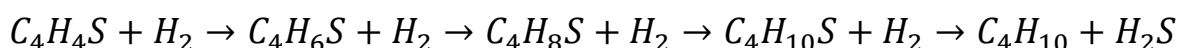
- тиофаны (моноциклические сульфиды)



- бициклические сульфиды



- тиофены



Первичным является разрыв связи C-S и присоединение водорода к образовавшимся осколкам молекулы. Эти реакции протекают, практически не затрагивая связи C-C, то есть без заметной деструкции сырья.

Устойчивость сернистых соединений возрастает в ряду [6]:

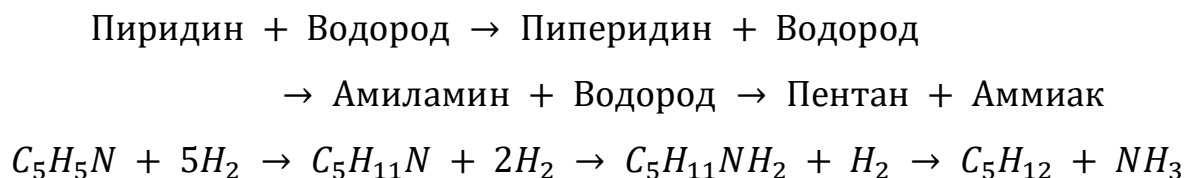
Меркаптаны → Дисульфиды → Сульфиды → Тиофаны → Тиофены

Более высокая молекулярная масса внутри отдельной группы сернистых соединений способствует снижению скорости обессеривания. Сернистые соединения взаимодействуют с металлическими и оксиднометаллическими катализаторами, переводя их в сульфидную форму. В зависимости от состава катализатора это приводит к его активированию или вызывает отравление и дезактивацию.

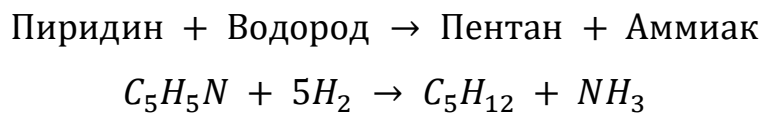
Базовые реакции гидронегализа могут использоваться в ряде случаев, отличных от простого гидрообессеривания. Например, в процессе гидроочистки присутствуют эффекты гидродеазотирования и насыщения непредельных углеводородов, что может активно эксплуатироваться для улучшения качества топлива.

Гидрогенолиз применяется для снижения содержания азотистых соединений в сырье или дизельной фракции. Процесс удаления азота происходит в целом так же, как и процесс удаления серы.

Используя пиридин (C_5H_5N , азотсодержащее соединение, которое находится в некоторых продуктах фракционирования) в качестве примера, можно показать трёхступенчатую реакцию его разложения [7][8]:



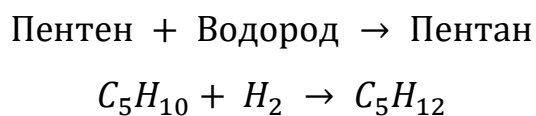
В сокращённом виде:



Считается, что любая установка гидрообессеривания параллельно производит процесс деазотирования углеводородного сырья.

Реакция гидрогенолиза также успешно используется для насыщения непредельных углеводородов (олефинов или алкенов) до парафинов (алканов). Процесс похож на гидрообессеривание за тем исключением, что здесь не выделяется сероводород.

Насыщение пентена (пятиуглеродного олефина) может быть упрощённо описано уравнением



Аппараты гидрогенолиза в пределах нефтеперерабатывающей установки могут использоваться исключительно для насыщения олефинов

или могут быть использованы для одновременного обессеривания, а также деазотирования и насыщения олефинов до некоторой степени.

1.3 Катализ в гидроочистке

На избирательность реакций большое влияние оказывает состав катализаторов, следовательно, подобрав соответствующий вид катализатора можно довольно в широких пределах управлять процессом гидроочистки нефтяных дистиллятов.

Катализаторы, широко используемые в промышленных гидрогенизационных процессах, имеют довольно сложный состав, который включает перечисленные ниже компоненты:

- 1) металлы VIII группы: никель, кобальт, платина, палладий, иногда железо;
- 2) оксиды или сульфиды VI группы: молибден, вольфрам, иногда - хром;
- 3) носители, которые обладают высокой термостойкостью и развитой структурой, а также высокой механической прочностью, относящиеся к классу инертных и обладающих кислотными свойствами;
- 4) модификаторы.

Такие металлы как никель, платина, палладий и кобальт обладают способностью придавать катализатору дегидрирующие свойства, но при этом использование их по отдельности в гидрогенизационных процессах весьма затруднительно, так как данные металлы по отдельности проявляют высокую химическую активность в отношении контактных ядов.

Все эти металлы, включая дополнительно молибден и вольфрам, обладают свойствами р-полупроводников. Таким образом, каталитическая активность в отношении окислительно-восстановительных реакций обусловлена тем, что на поверхности этих металлов имеются свободные

электроны, которые способствуют процессам адсорбции, хемосорбции, а также гомолитического распада органических молекул.

Тем не менее, вольфрам и молибден могут значительно уступать другим металлам в отношении дегидро-гидрирующей активности.

Гетеролитические (ионные) реакции, включающие такие, как разрыв связей C-S, C-N и C-O в гетероорганических соединениях, обеспечиваются наличием свойств дырочной проводимости сульфидов вольфрама и молибдена, которые в равной степени, как и чистые молибден и вольфрам, обладают p-проводимостью.

Так как в большинстве случаев в катализаторах гидроочистки используются сравнительно дорогостоящие и редкие металлы, возникает вопрос о наиболее их эффективном использовании. Для этого применяются носители, на которые тонким слоем напыляется металл, обладающий каталитическими свойствами. Форма зёрен катализатора может быть весьма разнообразной в зависимости от конструкции и типа применяемого в гидроочистке реактора. Катализатор может быть изготовлен в форме шариков, цилиндров, таблеток или микросфер [8].

В большинстве гидронегизационных процессов облагораживания сырья в соответствии с современными тенденциями повышения качества и экологической чистоты производимых нефтепродуктов используются наибольшее распространение получили алюмоникельмолибденовые (АНМ – Al, Ni, Mo) и смешанные алюмоникелькобальтмолибденовые (АНКМ – Al, Ni, Co, Mo), алюмокобальтмолибденовые (АКМ – Al, Co, Mo), а также алюмоникельмолибденсиликатные (АНМС – Al, Ni, Mo, Si) катализаторы. В случае, если в гидрооблагораживании преследуется цель эффективного снижения азотосодержащих соединений, гидрирования масел и парафинов, применяются алюмоникель- или алюмокобальтвольфрамовые катализаторы (АНВ – Al, Ni, W или АКВ – Al, Co, W) [9].

Чаще всего такие катализаторы гидроочистки являются сочетаниями сульфидов и оксидов кобальта/никеля с сульфидами или оксидами

молибдена/вольфрама. Сюда можно отнести молибдаты кобальта или никеля, сульфовольфраматы никеля и подобные соединения.

Носителем выступает обычно оксид алюминия, цеолит, пемза, силикагель, бокситы. Выбор носителя зависит от необходимых качеств катализатора, таких как удельная поверхность и механическая прочность зёрен [10].

От катализаторов гидроочистки, в первую очередь, требуется свойство ускорять именно реакции гетеролитического разрыва связей C-O, C-N, C-S, а также свойство насыщения ароматических колец и непредельных углеводородов .

В настоящее время наблюдается тенденция в разработке катализаторов с увеличенным содержанием гидрирующих компонентов в обоих наиболее распространённых типах катализаторов, таких как АКМ и АНМ, на 4-6%. Это обусловлено ужесточением требований в области экологической чистоты топлив и введением стандартов Евро-5, диктующих запрет на большинство видов дизельного топлива с содержанием сернистых соединений, превышающим 20-30 ppm.

Алюмокобальтмолибденовые катализаторы обладают весьма высокой селективностью в реакциях разрыва связей C-S, термической стойкостью, длительным сроком службы. Важным преимуществом является стойкость к каталитическим ядам. Они обладают достаточно высокой активностью в реакциях насыщения непредельных углеводородов, разрыва связей C-N, C-O, поэтому используются для очистки практически всех нефтяных фракций. Такие катализаторы более активны в отношении азотистых соединений и ароматики, но отличаются меньшей стабильностью.

В современной зарубежной литературе распространено мнение, что большинство существующих металлов могут являться катализаторами гидроочистки, но наибольшую активность проявляют металлы транзитной группы. Наибольшей активностью отличается дисульфид рутения, но двойные комбинации кобальта и молибдена также могут проявлять высокую

каталитическую активность [11]. В зависимости от перерабатываемого сырья никель и вольфрам могут быть более востребованы. Например, наиболее часто в зарубежной практике применяются никель-вольфрамовые катализаторы.

Учёные также считают, что могут широко применяться в промышленности катализаторы на основе дисульфида молибдена в сочетании с небольшими количествами других металлов. Природа каталитических центров на поверхности такого катализатора ещё остаётся открытой для дискуссий, однако наиболее правдоподобным считается, что каталитически активными могут быть не столько слои кристаллической структуры, сколько грани данных слоёв. На таких гранях кристалла сульфида молибден может играть роль стабилизатора координационно ненасыщенной точки, также известной, как анион с недостатком электронов. Субстраты, такие, как тиофен, присоединяются к данному центру и наблюдается серия реакций, результатом которой является как насыщение непредельных углеводородов, так и разрыв гетероорганических связей. Таким образом водород играет сразу несколько ролей [12].

Схема действия такого катализатора приведена на рисунке 1.1.

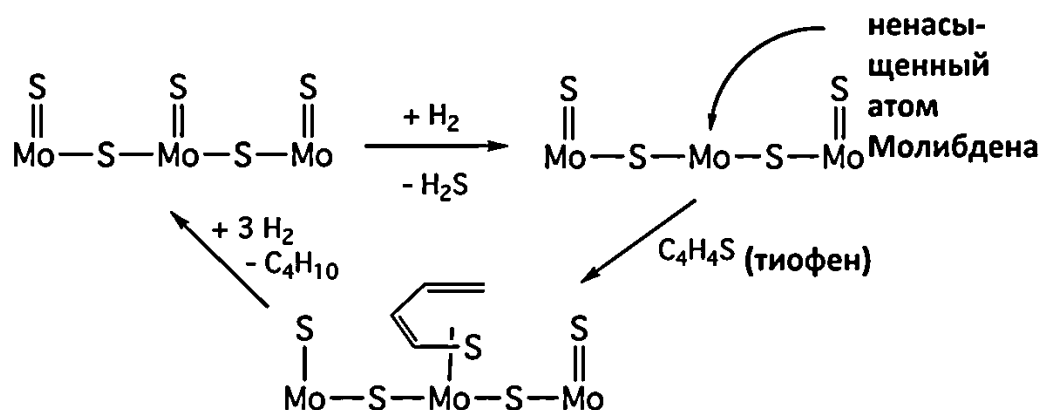


Рисунок 1.1 - Механизм действия катализатора на основе сульфида молибдена

1.4 Технология гидроочистки

В настоящее время установки гидроочистки дизельных фракций - это установки со стационарным слоем катализатора. Процесс, как правило, осуществляется в условиях, при которых 95-96% масс. исходного сырья превращается в гидроочищенный продукт. Типовые проекты для гидроочистки дизельных фракций: Л-24-5, Л-24-6, Л-24-7, Л-24-8. Типовые мощности: 300 тыс. т/год, 600 тыс. т/год, 2000 тыс. т/год [12].

Процесс гидроочистки дизельных фракций осуществляется по схеме с циркулирующим водородосодержащем газом (ВСГ), что позволяет легко поддерживать постоянное соотношение $\frac{H_2}{\text{сырьё}}$ в рекомендуемых пределах и проводить газовоздушную регенерацию катализатора.

Основным способом обеспечения сверхнизкого содержания серы в дизельных фракциях на уровне 10 ppm считается сверхглубокая жёсткая гидроочистка, проводимая при высоких давлениях (до 9,0-10,0 МПа), температурах в диапазоне 320-400°C, при высоком расходе водорода и низких объёмных скоростях движения нефтепродуктов на алюмокобальтмолибденовых и алюмоникельмолибденовых катализаторах. Возможна также установка дополнительных реакторов, предварительного действия, гидрирования или гидроизомеризации и увеличения количества катализатора. Для повышения цетанового числа дизельных фракций, особенно в случае добавления в сырьё процесса гидроочистки дизельных дистиллятов лёгких газойлей термодеструктивных процессов, требуется гидрирование полициклических и моноциклических ароматических углеводородов в насыщенные компоненты с последующим раскрытием колец.

Гидрирование может проводиться путем увеличения давления и количества водорода, участвующего в процессе, использования специальных катализаторов или гидрокрекинга. Развитие технологии процесса

гидроочистки среднестиллятного сырья до содержания серы в гидрогенизате до 10 ppm идет в основном по двум направлениям. Первое направление – двухступенчатый процесс: на первой ступени осуществляется гидроочистка до остаточного содержания серы 50-100 ppm на алюмокобальтмолибденовых или алюмоникельмолибденовых катализаторах, а на второй ступени – дополнительное гидрирование ароматических углеводородов (деароматизация) в присутствии платинового катализатора. Процесс проводится при давлении 3-5 МПа, температуре 240-360°C, объёмной скорости подачи сырья 0,5-1,0 ч⁻¹. Второе направление – гидрирование непредельных и ароматических углеводородов с одновременным обессериванием фракции (может быть одноступенчатое и двухступенчатое) – проводится на никельмолибденовых или никельвольфрамовых катализаторах при давлении 5-10 МПа, температуре 320-420°C, объёмной скорости подачи сырья 0,5-1,0 ч⁻¹. Выбор схемы процесса гидрообессеривания зависит от необходимости улучшения цетанового числа и от существующих на НПЗ технологических потоков.

Типичным сырьём процесса гидроочистки дизельных топлив являются прямогонные дизельные фракции, выкипающие в пределах 180-330°C, 180-360°C, 240-360°C из нефтей с различным содержанием серы. В прямогонное сырьё допускается добавление дистиллятных фракций вторичного происхождения в количестве до 30 % масс. Большое содержание вторичных дистиллятов потребует специальных технологических изменений установки гидроочистки дизельных фракций.

Сырьё установки гидроочистки дизельной фракции должно поступать на установку одним из двух способов:

- 1) напрямую, непосредственно с установки прямой перегонки нефти;
- 2) из промежуточных резервуаров, где дизельная фракция хранится под давлением азотной «подушки» во избежание поликонденсации непредельных углеводородов, содержащихся в сырье (особенно при

добавлении в сырьё лёгких газойлей вторичного происхождения), в результате контакта последнего с кислородом воздуха.

Характеристика сырья гидроочистки дизельных фракций представлена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Характеристика сырья гидроочистки дизельных фракций

Показатели	Дизельные фракции		
	230-350°С, (малосернистая нефть)	230-350°С, (сернистая нефть)	240-350°С, (высокосернистая нефть)
Плотность при 20°С, кг/м ³	855	850	858
Фракционный состав, °С:			
н.к.	230	230	242
10% об.	250	250	262
50% об.	280	280	287
90% об.	325	335	322
96% об	350	360	340
Цетановое число	50	52	50
Температура, °С:			
вспышки	Не ниже 90	90	-
застывания	-15,0	-11	-9
Иодное число, г. I ₂ на 100 г сырья	2,4	2,4	3,7
Содержание, % масс.:			
Серы общей	0,75	1,2-1,4	2,41
Серы меркаптановой	0,0003	-	-

Удаление сернистых соединений из дизельных фракций существенно сложнее, чем из бензиновых, так как они менее реакционноспособны. Переход от тиофенов к триметилдибензтиофенам на 2 прядка снижает скорость их разложения и, как следствие, происходит снижение степени обессеривания.

В сырье, поступающем на установку гидроочистки дизельной фракции, содержание влаги не должно превышать 0,02 – 0,03 % масс., так как повышенное содержание влаги влияет на прочность катализатора, усиливает интенсивность коррозии, нарушает нормальный режим работы стабилизационной колонны.

Сырьё установки гидроочистки дизельного топлива не должно содержать также механических примесей, так как, попадая в реактор, они скапливаются на катализаторе, снижая тем самым эффективность его работы и увеличивая перепад давления в реакционной зоне.

Процесс гидроочистки дизельных фракций осуществляется по схеме с циркулирующим водородосодержащим газом (ВСГ), что позволяет легко поддерживать постоянное соотношение «H₂/сырьё» в рекомендуемых пределах и проводить газовоздушную регенерацию катализатора [9].

Типичная установка гидроочистки изображена на рисунке 1.2. В самом общем случае сырьё, пройдя предварительный нагрев, попадает в реактор гидроочистки Р-1 – основной блок всего процесса, где происходит каталитическое гидрооблагораживание дизельной фракции. На поверхности катализатора происходит реакция гидрирования серосодержащих соединений водородом с образованием сероводорода. Водородосодержащий газ отделяется от парожидкостной смеси в сепараторах С-1 и С-2 и поступает на восстановление до чистого водорода в колонне К-2. Колонна К-1 служит для разделения парожидкостной смеси на газовую фракцию и основной продукт – гидроочищенное дизельное топливо [12].

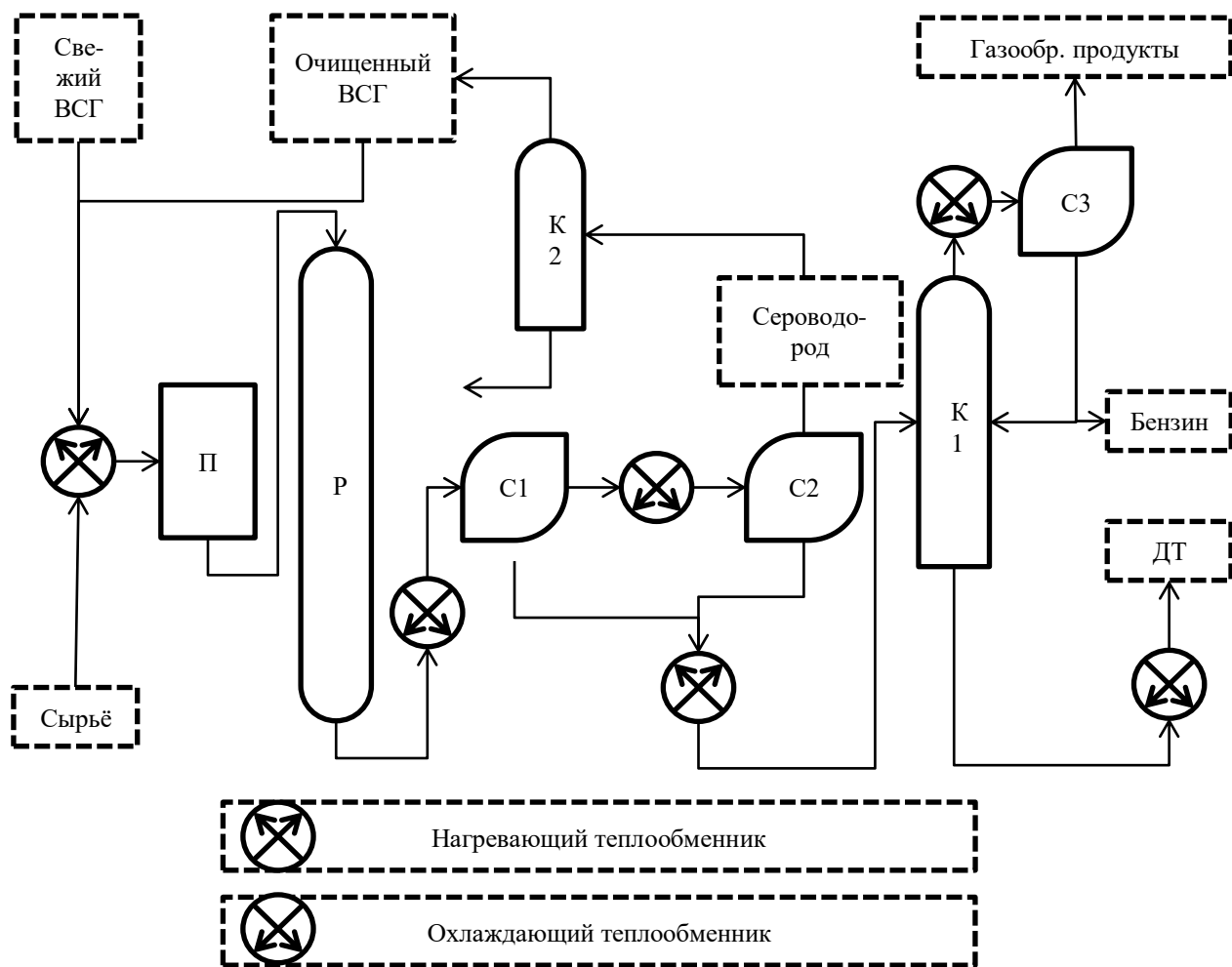


Рисунок 1.2 - Типовая технологическая схема гидроочистки.

В настоящее время установки гидроочистки дизельных фракций - это установки со стационарным слоем катализатора в реакторе. Температура в таком реакторе наиболее низкая в начале реакционной зоны (по ходу движения сырья) и достигает наиболее высокого значения на выходе. Процесс, как правило, осуществляется в условиях, при которых 95-96% масс. исходного сырья превращается в гидроочищенный продукт [14].

Рассмотрим функционирование установки гидроочистки дизельного топлива более подробно. Жидкое сырьё, как показано на рисунке 1.2, проходит через насос, с помощью которого доводится до необходимого давления, а также соединяется с чистым водородсодержащим газом. В последующем ВСГ и парожидкостная смесь сырья нагреваются в теплообменнике до температуры около 100°C . Затем смесь поступает в печь, где нагревается до температуры, минимально необходимой для реакции

гидрогенолиза – 300⁰С. Тем самым обеспечивается готовность для поступления в реактор. В реакторе парожидкостная сырьевая смесь проходит через стационарный слой катализатора, где, собственно, и происходят все необходимые реакции гидроочистки [3].

После того, как готовые продукты покидают реактор, они охлаждаются в первом сырьевом теплообменнике, где подогревают сырьё. Затем продукты охлаждаются в водяном холодильнике. Впоследствии, давление смеси продуктов понижается с помощью дросселя с 3 до 5 атмосфер. Результирующая смесь газообразных и жидких компонентов поступают в специальный газовый сепаратор при температуре около 35⁰С и абсолютном давлении от 3 до 5 атмосфер. В этом сепараторе отделяется газ, богатый водородом, который затем направляется в колонну регенерации ВСГ, где с помощью специальных абсорбентов (моноэтаноламин, МЭА) чистый водород восстанавливается из сероводорода. Затем очищенный ВСГ направляется на рецикл, поступая, таким образом, в самое начало рассматриваемого процесса и смешивается с новой порцией сырья. Жидкая часть после обоих сепараторов направляется в колонну стабилизации. Здесь углеводороды подвергаются массообменным процессам, в результате которых жидкий сероочищенный продукт снизу колонны поступает в качестве дизельного топлива с установки. Лёгкие газы, уходящие с верха колонны, включают водород, метан, этан, сероводород, пропан, а также, возможно, некоторые более тяжёлые углеводороды. Они, в последующем, направляются на установку газодифракционирования, где происходит очистка газов от сероводорода, а также разделение лёгких углеводородов на индивидуальные компоненты, включая пропан, бутан и пентан. Водород, метан, этан и некоторое количество пропана могут быть использованы для собственных нужд перерабатывающего завода. Когда сероводород отделяется от ВСГ в колонне К2, он поступает на обработку и превращение до элементарной серы с помощью процесса Клауса или до серной кислоты в

водном растворе при помощи одного из распространённых контактных процессов.

Необходимо отметить, что процесс, описанный выше, предполагает, что в гидроочищаемом дизельном топливе не содержится олефинов. В случае, если это не так, а особенно, если сырьё поступает с парка продуктов каталитического крекинга, лёгкие газы из колонны K2 могут быть загрязнены ненасыщенными углеводородами, такими как, этилен, пропилен, различные изомеры бутена и пентена, а также более тяжёлыми компонентами [2].

1.5 Стандарты, регулирующие качество дизельного топлива

Для того, чтобы, в частности, предотвратить отравление катализаторов в последующих процессах нефтепереработки, в процессе гидрообессеривания необходимо понижать концентрацию серосодержащих соединений до нескольких десятков миллионных долей (ppm). Поэтому дизельное топливо, как продукт гидроочистки, должно содержать не более, чем 10-50 ppm сернистых соединений. Например, последний на сегодня международный стандарт Евро-5 ограничивает максимальное содержание серы до 40 ppm.

В процессе очистки дизельного топлива производитель должен следовать последним стандартам регулирования выбросов в окружающую среду. Современные стандарты предполагают максимально возможную очистку дизельного топлива от серы, как это, например, происходит в США и Европе. В таблице 1.2 приведены изменения стандартов на 2000-2006 годы.

Таблица 1.2 - Динамика регулирования содержания серы на международном уровне

Год	Серы в топливе, ppm
2000	300-500
2003	100-200
2006	50-100
2009	<50

В ходе работы с различными источниками было подтверждено, что в начале 2000-х средний лимит на количество серы находился в пределах 300-500 ppm. В 2006 году этот лимит сократился до 50-100 ppm. Такая тенденция как раз связана с развитием и совершенствованием законов об охране окружающей среды и интернациональным программам по введению высоких технологических стандартов.

Как сообщается, наиболее прогрессивным типом дизельного топлива на настоящий момент является СЧДТ (Сверхчистое Дизельное Топливо). Такое топливо содержит сведённое к минимуму количество серы. По состоянию на 2012 год почти всё дизельное топливо в Европе и США имело статус СЧДТ.

Тенденция к уменьшению серы в топливах ожидаема, так как позволяет использовать более современные технологии контроля за вредными выбросами в атмосферу, которые должны значительно уменьшиться со стороны дизельных двигателей. Впервые такая тенденция наблюдалась в рамках Евросоюза и в последнее время набирает обороты в Северной Америке, где их продвижение началось в 2007 году.

В странах Евросоюза с 2005 года был введён в действие стандарт Евро-4, который ограничивает максимальное содержание серы 50 ppm для большинства машин. СЧДТ в Европе стало широко доступно начиная с 2008 года. Финальной целью на тот момент было достижение в 2009 году планки в

10 ppm, что должно стать новым стандартом Евро-5. В 2009 году продолжилось введение Евро-5 не только для магистральных транспортных средств, но и остальных видов. Различного рода исключения из правил, определяемых данными стандартами вводились и отменялись на протяжении последних лет. В частности, так называемым странам восточной Европы были разрешены дополнительные льготы для того, чтобы ввести новые стандарты в эксплуатацию.

Некоторые страны восточной Европы могут достигнуть более высоких регламентов быстрее, чем остальные. Например, в Германии были введены дополнительные финансовые поощрения за использование в общем обороте топлива, соответствующего ограничению в 10 ppm по сере к 2003 году, а также ограничению в 3-5 ppm к 2006 году. Похожие меры были предприняты в северных странах: Ирландии и Объединённом Королевстве для того, чтобы как можно скорее достичь ограничения в 50 и 10 ppm.

СЧДТ в США было широко доступно по состоянию на 2007 год. СЧДТ было предложено Агентством по Охране Окружающей Среды (Environmental Protection Agency, EPA) как новый стандарт в США начиная с 15 октября 2006 года, за исключением Аляски, которая достигла данных рамок в 2010 году. С 1 декабря 2010 года все магистральные транспортные средства использовали СЧДТ в качестве основного топлива. Дизельное топливо, не используемое в транспорте, предлагалось ограничить стандартом на 500 ppm к 2007 году и осуществить соответствие СЧДТ к 2010 году. Железнодорожное и морское дизельное топливо также перевели на ограничение 500 ppm к 2007 году, а в 2012 – в соответствии со стандартом СЧДТ. Существуют, однако, исключения для малых предприятий, производящих дизельное топливо для железнодорожного и морского транспорта, разрешающие производство дизельного топлива с содержанием серы до 500 ppm до 2014 года включительно. После 1 декабря 2014 года всё топливо без исключения должно соответствовать стандарту СЧДТ.

ЕРА способствовало применению СЧДТ в моделях дизельных двигателей 2007 года и более новых, которые использовали уже совершенно новую систему контроля за атмосферными выбросами. Подобные технологии требовались к введению на морских дизельных двигателях в 2014 году и в железнодорожном транспорте в 2015 году.

Китайская Народная Республика (КНР) ограничила содержание серы по всей территории максимальной отметкой 150 ppm, за исключением густонаселённых городов, таких как Пекин, где введён лимит 10 ppm. С 2014 по 2017 годы в Китае планируется постепенно ввести лимит 50 ppm по всей стране, а после 2017 года – 10 ppm.

В последнее время часто сообщается о том, что СЧДТ потенциально является менее выгодным топливом с экономической точки зрения, так как требует большого количества энергии и технологических ресурсов для очистки от серы. Такое топливо должно быть дорогостоящим.

1.6. Ограничения по содержанию серы в Российской Федерации

По состоянию на 2002 год в странах бывшего СССР всё ещё применялись устаревшие, значительно более высокие, лимиты на содержание серы в дизельном топливе. Максимальными считались концентрации серы, достигавшие 2000-5000 ppm в различных областях применения дизеля. В некоторых регионах частично применяется ограничение 350-500 ppm в автомобильном топливе. Топливо стандартов Евро-4 и Евро-5, ограничивающие содержание серы 50 ppm, на данный момент доступно лишь на специальных заправочных станциях хотя бы для того, чтобы соблюдать нормальную работу оборудования, контролирующего вредные выбросы, на современных автомобилях, поставляемых из-за рубежа. Количество подобного транспорта растёт с каждым годом, особенно в густонаселённых городах, включая Москву и Санкт-Петербург. Согласно техническим регламентам, продажа топлива с содержанием серы, превышающим 50 ppm,

была разрешена до 31 декабря 2011 года. До сих пор дизельное топливо стандарта Евро-4 доступно, пожалуй, лишь на заправочных станциях, обслуживающих иностранный транспорт грузоперевозчиков на дальних рейсах, в частности из Евросоюза.

Формальные технические требования к качеству моторных топлив введены в Постановлении Правительства Российской Федерации от 27 февраля 2008 г. №118 «Об утверждении технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту»». В постановлении учтено несколько изменений, включая поправки от 25 сентября 2008 г. (№712), 30 декабря 2008 (№1076), 21 апреля 2010 (№268) и 7 сентября 2011 г. (№748). Постановление отладило требования в соответствии с Евро-3 и более новыми стандартами с применением зарубежных EN 228 для газойля, а также EN 590 для дизтоплива.

Требования ГОСТ Р 52368-2005 приведены в соответствие с законными требованиями стандарта Евро-3 и более поздних. До этого при производстве топлив использовался ГОСТ 305-82. Основным отличием от EN 590 в стандарте ГОСТ Р 52368-2005 является то, что здесь дизельное топливо делится на три категории в зависимости от количества содержащейся серы. Дизтопливо Типа 3 может так же быть названо полностью очищенным.

Таблица 1.3 - Ограничения на содержание серы в дизтопливе в России и даты введения

Тип топлива	Сера, ppm	Дата	
		Дата вступления в силу	Впервые предложено
Тип I (Евро-3)	350	2013.01	2009.01
Тип II (Евро-4)	50	2015.01	2010.01
Тип III (Евро-5)	10	2016.01	2010.01

Задержки в реализации национальных стандартов привели к ряду различий в качестве топлива, доступного в различных регионах страны, так как некоторые нефтеперерабатывающие заводы завершили необходимые обновления раньше остальных.

1.7 Влияние термодинамических параметров

На установке гидроочистки дизельного топлива давление в системе достигает 4 МПа, а в реакторах 5,8 МПа. Процесс гидрооблагораживания проводится при температуре 420 °С. Кроме того важными параметрами процесса являются расходы различных потоков, таких как подача сырья, водородсодержащего газа, топливного газа и других. Также важно поддерживать заданное значение уровня в основных аппаратах, так как этот параметр влияет на качество и количество получаемых продуктов.

Отклонение определенных параметров от заданного значения допускаются лишь в незначительных пределах. Поэтому проектируемую установку нельзя эксплуатировать без применения контрольно-измерительных приборов и автоматики.

С целью обеспечения требуемого качества продуктов, норм технической безопасности и исключения тяжелого ручного труда,

проектируемая установка оснащается новейшими средствами автоматизации параметров контроля и регулирования.

Для нормального ведения процессом очень важным аспектом является оптимальное регулирование и контроль основных технологических параметров, существенно влияющих на ход процесса.

Автоматизация процесса имеет особое значение, как в отношении безопасности, поскольку процесс протекает с высокой скоростью, при высоких температурах и давлении, так и для обеспечения требуемого качества получаемых продуктов.

На выход продуктов процесса в основном влияют следующие параметры:

- температура;
- давление;
- объемная скорость подачи сырья.

Реакции гидрирования сернистых соединений протекают в определенном температурном интервале. Оптимальное значение температуры подбирается исходя из применяемого катализатора и в среднем составляет 330-400оС.

Давление по термодинамическим соображениям не должно влиять на процесс, так как он протекает без изменения объема. Давление в реакционной зоне поддерживается на уровне 4,0 МПа. Повышенное давление водорода поддерживается для уменьшения закоксовывания катализатора.

Объемная скорость подачи влияет обратно пропорционально температуре. Увеличение объемной скорости аналогично снижению температуры процесса. Этот параметр поддерживается в пределах 1,5 – 3 ч-1.

На ход процесса гидроочистки дизельного топлива сильно влияет фракционный состав перерабатываемого сырья.

Наличие в сырье непредельных углеводородов и высококипящих фракций с повышенным содержанием сернистых соединений приводит к

значительному увеличению расхода водорода и ускорению закоксовывания катализатора, снижению его активности. Наличие в сырье избытка легких фракций приводит к непроизводительной загрузке установки. С течением времени происходит постепенное снижение активности катализатора из-за отложений кокса на его поверхности. Чем выше активность катализатора, тем быстрее протекают реакции обессеривания и тем больше глубина очистки.

Объемная скорость характеризует время пребывания сырья в зоне реакции. С увеличением времени пребывания в зоне реакции увеличивается глубина очистки. С увеличением объемной скорости уменьшается время контакта с катализатором, при этом глубина превращения уменьшается. При выборе объемной скорости учитывают температуру, давление, состав сырья

Оптимальное значение объемной скорости устанавливают с учетом качества сырья, жесткости процесса и стабильности катализатора. Обычно объемную скорость при гидроочистке дизельных фракций поддерживают на уровне 3,5-5,0 ч⁻¹. Для получения сверхмалосернистого дизельного топлива с допустимым содержанием полициклических ароматических углеводородов необходимо поддерживать объемную скорость подачи сырья в пределах 1,5-2,0 ч⁻¹ при более жестких остальных параметров процесса

Существенное влияние на процесс гидроочистки оказывает содержание водорода в реакторе.

Процесс гидрообессеривания проводится с избыточным количеством водорода. При повышении содержания водорода водородсодержащем газе (ВСГ), подаваемом в реактор, скорость процесса обессеривания увеличивается, при этом увеличивается глубина очистки сырья от серы. Заметное возрастание скорости реакции происходит при повышении содержания водорода только до определенного предела, после которого скорость увеличивается более медленно. В связи с этим существует оптимальный предел увеличения содержания водорода.

В зависимости от концентрации водорода в системе, содержания непредельных в сырье соотношение (ВСТ : сырьё) поддерживается в пределах 50–200 нм³/м³. При этом концентрация водорода в водородсодержащем газе должна быть не менее 65 % об. Начало кипения сырья должно быть не выше 200 С и выкипаемость до 360 С не менее 94%об. При прекращении подачи сырья скорость подачи циркуляционного газа следует поддерживать близкой к максимальной величине для того, чтобы удалить из катализатора больше жидкости и свести к минимуму образование кокса.

Оптимальная температура процесс гидроочистки находится в диапазоне 330-400 С. При температурах ниже 300 С замедляются реакции гидрирования ароматических соединений, а при температурах выше 400С ускоряются реакции гидрокрекинга и коксообразования. По мере снижения активности катализатора его гидрообессеривающая способность поддерживается повышением температуры в зоне реакции. В конце рабочего пробега средняя температура в реакторе может превышать первоначальную на 20-60 С. При работе на свежем катализаторе температура на выходе из печи не должна превышать 360 С. Это условие обеспечивает длительную работу катализатора без регенерации. Давление в гидрогенизационных процессах рассматривают комплексно. Важно учитывать общее давление в системе и парциальное давление водорода в циркулирующем газе. Общее давление в системе обычно колеблется от 2.5 до 6 МПа, при этом парциальное давление водорода составляет 1.5-3.7 МПа Быстрое понижение давления без предшествующего понижения температуры может привести к коксообразованию. Эксплуатация реактора при повышенном парциальном давлении водорода дает следующие преимущества:

- более продолжительный цикл службы катализатора
- возможность переработки более тяжелого сырья

- повышенная пропускная способность
- повышенная глубина превращения
- более высокое качество дистиллята

При повышенном парциальном давлении водорода удаление серы облегчается, однако возрастают капитальные затраты на реактор. При этом высокое парциальное давление водорода может быть обеспечено только при циркуляции ВСГ. Кратность циркуляции ВСГ в процессе гидроочистки находится обычно в пределах 200-700 нм³/м³. Необходимая кратность циркуляции определяется концентрацией водорода в используемом ВСГ, колеблющейся в промышленных условиях в весьма широких пределах: от 60 до 90% об. Чем выше концентрация водорода в циркулирующем ВСГ, тем ниже может быть кратность циркуляции при одинаковой степени обессеривания. Кроме того, высокое парциальное давление водорода удлиняет непрерывную работу катализатора.

2. Экспериментально-практическая часть

Объектом исследования в рамках данной магистерской работы является процесс гидроочистки дизельного топлива. Метод исследования – математическое моделирование процесса гидроочистки.

2.1 Формализованная модель процесса гидроочистки

Разработка математической модели какого-либо нефтехимического процесса подразумевает формализацию и сокращение сложной совокупности реакций превращения индивидуальных компонентов. Количество таковых в дизельном топливе может достигать четырёхсот и более. Однако, не смотря на строгую формализацию и упрощение, математическая модель должна оставаться чувствительной к составу перерабатываемого сырья и обладать прогнозирующей способностью, позволяющей получить адекватные результаты, которые в определённой мере соответствуют реально наблюдаемым параметрам работы реактора.

Для того, чтобы выделить основные серосодержащие соединения из большого количества компонентов дизельного топлива, необходимо проанализировать состав сырья гидроочистки. В современных научных статьях, посвящённых анализу серосодержащих соединений в дизельном топливе, описывается их примерное содержание. [17]

Таблица 2.1 - Приблизительные концентрации серосодержащих соединений в дизельном топливе

Общая сера, ppm	7000	1200	120
Меркаптаны, сульфиды, тиофены	1099	19	0
Бензтиофен	0	0	0
C1 БТ	9	0	0
C2 БТ	88	3	0
C3 БТ	391	17	0
C4 БТ	477	24	0
C5 БТ	468	29	0
C6 БТ	457	35	0
C7 БТ	470	41	0
C8 БТ	457	44	0
C9 БТ	364	43	0
C10 БТ	328	41	0
C11 БТ	247	33	0
C11+ БТ	152	25	0
C0 ДБТ	83	7	1
C1 ДБТ	306	91	3
C2 ДБТ	503	234	23
C3 ДБТ	484	250	34
C4 ДБТ	315	156	23
C5 ДБТ	222	103	16
C6+ ДБТ	164	81	12
Всего	7085	1277	111

Объединив гомологи бензтиофена (БТ) и дибензтиофена (ДБТ) и рассчитав процентное соотношение сераорганических соединений, получим результаты, представленные на рисунке 2.1.

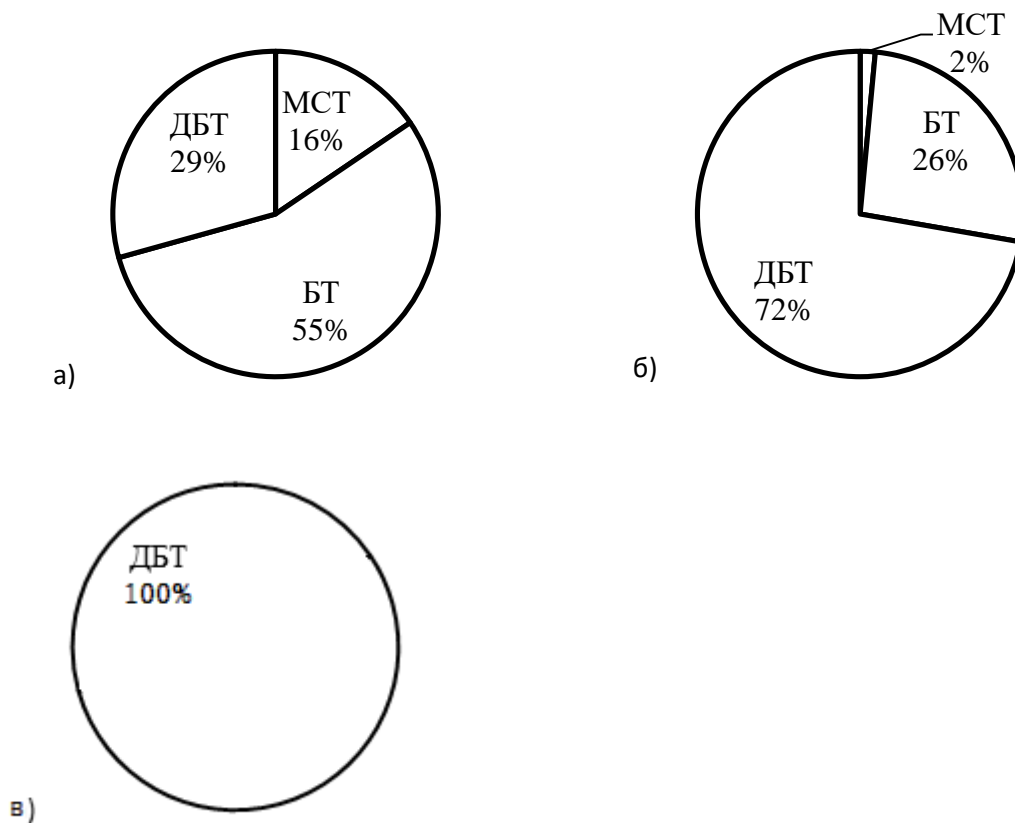


Рисунок 2.1 - Массовое соотношение сераорганических соединений при общей сере 7000 (а) , 1200 (б) ppm и при 120 (в) ppm.

Очевидно, что большую часть сераорганических соединений в сырье гидроочистки составляют гомологи бензтиофена и дибензтиофена, а также сульфиды. Более того, данные соединения присутствуют в дизельном топливе не только с максимальным содержанием общей серы (7000 ppm), но и представляют собой подавляющее большинство сераорганических соединений в топливах с содержанием общей серы 1200 и 120 ppm. Это говорит в пользу теории о низкой активности бензтиофенов, из-за чего эти соединения крайне трудно поддаются гидроочистке. Следовательно, в целях сокращения математического аппарата данной модели, а также ввиду, того, что при гидроочистке наиболее важным считается удаление именно

сераорганических соединений, представленных в большинстве, гомологи бензтиофена и дибензтиофена обобщены в формализованные группы с какими либо общими физико-химическими свойствами и в обязательном порядке присутствуют в разработанной модели. Таким образом, можно пренебречь содержанием меркаптанов и нормальных тиофенов.

Исходя из описанных предпосылок, в рамках данной магистерской работы гомологи серосодержащих соединений, включающие сульфиды, бензтиофены и дибензтиофены, объединены с образованием нескольких обособленных групп компонентов, схема взаимодействия между которыми представлена на рисунке 2.2.

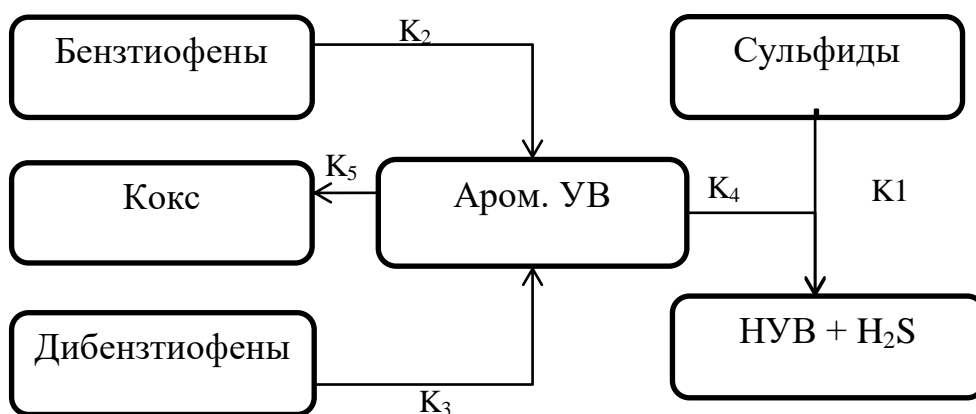
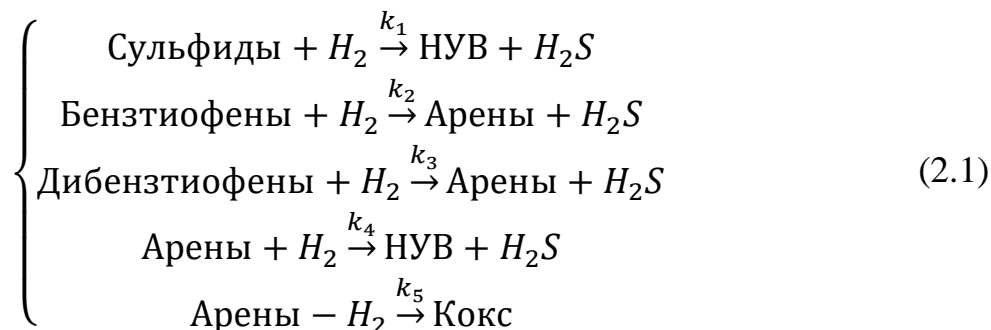


Рисунок 2.2 - Формализованная схема превращений групп серосодержащих соединений

Кинетическая модель данного процесса построена на принципе агрегирования [20] множества веществ в гомологические группы с учётом наибольшей распространённости тех или иных компонентов родственных гомологических рядов. Наиболее распространёнными в исследуемой неочищенной дизельной фракции являются сульфиды, бензтиофены и дибензтиофены. В представленной кинетической модели основным продуктом являются насыщенные углеводороды (парафины) и сероводород, образующийся в ходе реакций гидрирования серосодержащих сульфидов, бензтиофенов и дибензтиофенов. Учитывается образование ароматических

углеводородов, а также их гидрирование до насыщенных углеводородов или превращение в кокс на поверхности катализатора.

Система химических псевдореакций между формализованными группами веществ выглядит таким образом:



В итоге, в разработанной кинетической модели присутствует пять различных направлений химических процессов между группами серосодержащих соединений. Следовательно, в ходе решения обратной кинетической задачи необходимо найти пять эффективных констант скоростей, отражающих соотношение, с каким будут образовываться или расходоваться те или иные компоненты смеси.

2.2 Взаимосвязь фракционного состава дизельных топлив с содержанием сернистых соединений

В качестве исходных данных для исследования катализатора используется мониторинг работы реактора, не содержащий никаких сведений о составе сырья, кроме содержания общей серы и фракционного углеводородного состава. При этом известно, что различные серосодержащие соединения и их гомологические ряды могут закипать (отгоняться) при разных температурах. В связи с этим для расчётов по математической модели решено использовать данные о фракционном составе сырья, благодаря которым можно косвенно судить о соотношении тех или иных серосодержащих соединений в дизельном топливе, поступающем в реактор гидроочистки.

В литературе [18] описываются различные физико-химические свойства тех или иных сераорганических соединений, включая их температуры кипения. Решено объединить данные о температурах кипения индивидуальных компонентов в рамках каждой формализованной группы и усреднить их. Для бензтиофенов необходимо получить значения температур кипения начиная с индивидуального компонента C_1 БТ и заканчивая C_{11} БТ. Для дибензтиофенов необходимо получить значения температур кипения начиная с индивидуального компонента C_1 ДБТ и заканчивая компонентом C_6 ДБТ. Для сульфидов должны быть исследованы первые 11 гомологов, начиная с $C_1 - S$ и заканчивая $C_{11} - S$.

На данный момент существует программное обеспечение, позволяющее быстро получить физико-химические константы для любых органических соединений. Одним из таких программных продуктов является ACDLabs, который используется в рамках данной магистерской работы. С помощью ACDLabs получены энтальпии парообразования для гомологов бензтиофена и дибензтиофена, а также органических сульфидов. Энтальпия парообразования связана с температурой кипения зависимостью (2.3), представленной ниже, полученной из уравнения Клаузиуса-Клапейрона (2.2) [11]:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T * \Delta v} \quad (2.2)$$

$$T_{\text{кип}} = \left(\frac{1}{T_{\text{кип.атм}}} - \frac{R * \ln\left(\frac{P}{P_{\text{атм}}}\right)}{\Delta H_{\text{кип}} * M} \right)^{-1} \quad (2.3)$$

где $T_{\text{кип.атм}}$ – температура кипения при атмосферном давлении, °K;

$\Delta H_{\text{кип}}$ – удельная теплота испарения, $\frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$;

M – молярная масса, $\frac{\text{кг}}{\text{моль}}$;

R – универсальная газовая постоянная. $R = 8,314$;

$P; P_{\text{атм}}$ – текущее и атмосферное давление в любых единицах.

В результате расчётов по формуле (2.3) получены приблизительные температуры кипения гомологов сераорганических соединений, участвующих в кинетической модели, приведённые в таблице 2.3. В данном случае взято конкретное давление $P = 20$ атм, типичное для процесса гидроочистки.

Таблица 2.3 - Приблизительные температуры кипения ряда гомологов бензтиофенов, сульфидов и дибензтиофенов

	$\Delta H_{\text{кип}}, \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}$	$M, \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$	$T_{\text{кип.атм}}, \text{°C}$	$T_{\text{кип}}, \text{°C}$
БТ	43,88	134	221	3459,886
С1 БТ	46	148	243	2189,108
С2 БТ	48,12	162	265	1728,388
С3 БТ	50,24	176	287	1498,004
С4 БТ	50,87	190	291	1163,433
С5 БТ	52,55	204	307	1070,66
С6 БТ	54,23	218	323	1010,912
С7 БТ	55,91	232	339	971,1559
С8 БТ	57,59	246	355	944,4182
С9 БТ	59,27	260	371	926,6278
С10 БТ	60,95	274	387	915,2498
С11 БТ	62,63	288	403	908,6232
С11+ БТ	64,31	302	419	905,6143
ДБТ	55,25	184	332	1779,15
С1 ДБТ	57	198	349	1518,652
С2 ДБТ	58,11	212	359	1309,293
С3 ДБТ	59,45	226	372	1198,444
С4 ДБТ	60,79	240	385	1123,267
С5 ДБТ	62,13	254	398	1070,314
С6+ ДБТ	63,66	268	410	1021,28
С6 S	37	118	152	1143,78
С7 S	39,58	132	177	1133,121
С8 S	42,16	146	202	1105,973
С9 S	44,74	160	227	1079,978
С10 S	47,32	174	252	1060,11
С11 S	47,56	188	258	917,0914

Благодаря полученным данным, в математической модели процесса учитывается фракционный состав сырьевой смеси. В зависимости от того, какая часть сырья выкипает при той или иной температуре, можно судить о приблизительном соотношении серосодержащих соединений. Так, например, очевидно, что более высокомолекулярные дибензтиофены кипят при больших температурах, чем бензтиофены. Диапазон температур отгона для сульфидов ещё ниже, так как это более простые гетероатомные соединения, обладающие сравнительно меньшей молекулярной массой и плотностью.

С помощью MS Excel составлены зависимости вероятного преобладания сульфидов, бензтиофенов или дибензтиофенов, как функции температуры фракционного состава, изображённые на рисунке 2.3.

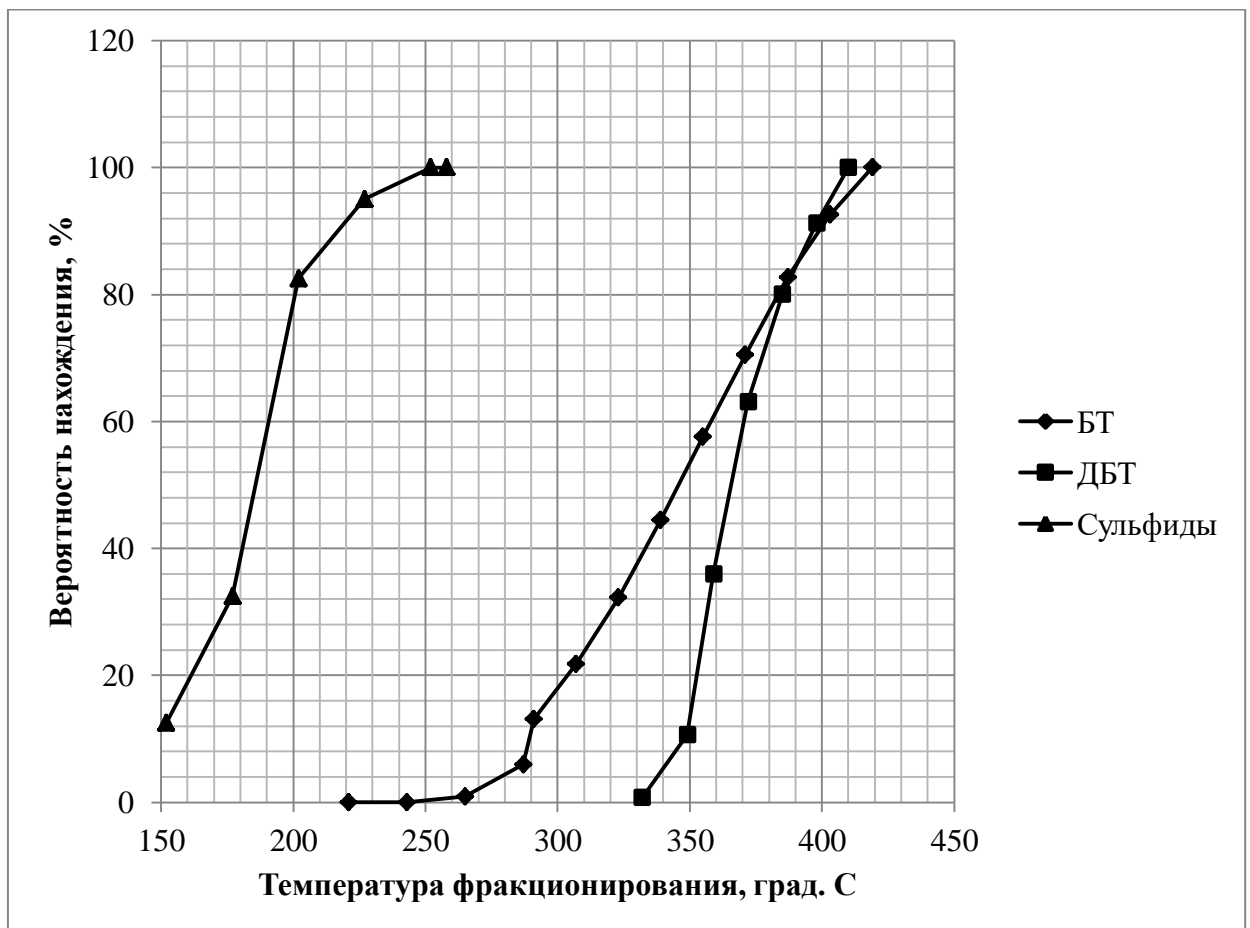


Рисунок 2.3 - Вероятность нахождения сернистых соединений в зависимости от фракционного состава смеси

Для упрощения расчёта состава серосодержащих соединений в сырье используется линейная интерполяция между полученными точками. Максимальная концентрация бензтиофенов в сырье предполагается, когда большая часть сырья (96%) выкипает до температуры 410°C, для дибензтиофенов – 419°C, для сульфидов – 250 – 258°C.

Теперь по данным мониторинга реактора гидроочистки можно судить о приблизительном соотношении участвующих в кинетической модели сераорганических соединений. Выдержка из мониторинга представлена в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Сведения о фракционном составе сырья гидроочистки

№ измерения	IBP °C	T 50% °C	T 90% °C	T 96% °C
1	197	287	353	360
2	201	286	357	360
3	206	289	360	360
4	198	278	347	360
5	201	285	356	360
6	203	283	351	360
7	196	290	360	360
8	201	288	357	360
9	201	289	359	360
10	202	291	359	360
11	201	290	355	360
12	202	291	358	360
13	202	289	359	360
14	205	287	357	360
Среднее	201,1429	287,3571	356,2857	360

В итоге сульфиды всегда присутствуют в сырье в полном объеме, так как температура начала кипения (IBP, Initial Boiling Temperature) выше точки возгонки 100% содержащихся сульфидов. При этом 96% сырьевой смеси содержат как минимум 36% дибензтиофенов и 63% бензтиофенов от их максимального количества. Если допустить, что в 4-процентный остаток при фракционировании проб сырья входит оставшееся количество серосодержащих соединений, то приблизительное их соотношение (таблица 2.2) рассчитывается согласно литературным данным [18].

При исследовании катализатора HR-538 примем соотношение сернистых соединений, характерное для сырья с общей серой 7000 ppm, так как это наиболее близкое значение сернистости к данным мониторинга реактора. Из 16% смеси меркаптанов, тиофенов и сульфидов последние составляют приблизительно $\frac{2}{3}$ или 67% [18], поэтому следует рассчитать реальное соотношение серосодержащих углеводородов без учёта меркаптанов и тиофенов. В итоге, полученный состав (таблица 2.5) будет использоваться в математической модели.

Таблица 2.5 - Групповой состав сернистых соединений в сырье гидроочистки при ppm 7000 и более

Группа сераорганических соединений	Массовая доля среди всех сернистых соединений в сырье, % масс.
Сульфиды	10%
Бензтиофены	55%
Дибензтиофены	29%
Игнорируемые при моделировании	6%

2.3 Расчёт фактора Тиле

Для того, чтобы иметь возможность утверждать, что кинетическая модель применима для моделирования процесса гидроочистки с используемыми типами катализаторов, необходимо доказать, что все интересующие нас химические процессы происходят в кинетической области. Таким образом, лимитирующей должна быть кинетическая стадия, когда общая скорость превращения серосодержащих соединений на практике зависит только от скорости химической реакции, исключая влияние внешнего переноса и диффузии в порах катализатора. С этой целью рассчитывается фактор Тиле, значение которого в результате расчётов не должно превышать десяти:

$$\phi < 10 \quad (2.4)$$

Как известно, фактор Тиле рассчитывается по формуле [19]:

$$\phi = \ell \cdot \sqrt{\frac{k}{D_{\text{эфф}}}} \quad (2.5)$$

где ℓ – длина поры зерна катализатора, м;

k – константа скорости химической реакции, с^{-1} ;

$D_{\text{эфф}}$ – эффективный коэффициент диффузии, $\frac{\text{м}^2}{\text{сек}}$.

Формула для расчёта эффективного коэффициента диффузии выглядит следующим образом [19]:

$$D_{\text{эфф}} = D \left[1 - \exp\left(-D_K/D\right) \right] \quad (2.6)$$

где D_K – коэффициент диффузии по Кнудсену, $\frac{\text{м}^2}{\text{сек}}$;

D – коэффициент молекулярной диффузии, $\frac{\text{м}^2}{\text{сек}}$;

Линейный размер гранулы катализатора HR-538 составляет до 2,6 мм. Следовательно, максимальную длину свободного пробега молекулы можно принять равной половине этого размера:

$$l = \frac{2,6}{2} = 1,3 \text{ мм}$$

Средняя энергия активации современных катализаторов гидроочистки составляет около 130 кДж/моль [26].

Таблица 2.6 - Расчётные значения констант скоростей основных химических реакций гидроочистки

Группа сернистых соединений	Реакция	ΔG , кДж/моль	Константа скорости, ч ⁻¹
Сульфиды	$C_4H_9SC_4H_9 + H_2 \rightarrow C_4H_9SH + C_4H_{10}$	-81	6,146
Бензтиофены	$C_9H_8S + 3H_2 \rightarrow C_9H_{12} + H_2S$	-95	6,182
Дибензтиофены	$C_{12}H_8S + H_2 \rightarrow C_{12}H_8 + H_2S$	-65	1,855

Для расчёта молекулярной диффузии и диффузии по Кнудсену приняты средние значения атомного объёма и молекулярной массы смеси дизельного топлива, приведённые в таблице 2.7.

Таблица 2.7 - Расчёт атомных объёмов и молекулярных масс основных компонентов дизельного топлива

Вещество	V	M	$V_{см}$	$M_{см}$
Бензол	111	78	117,66	72,6
CH_4	29,6	16		
C_2H_4	51,8	30		
C_3H_8	74	44		
C_4H_{10}	96,2	58		

C_5H_{12}	118,4	72		
C_6H_{14}	140,6	86		
C_7H_{16}	162,8	100		
C_8H_{18}	185	114		
C_9H_{20}	207,2	128		

Принимая во внимание, что средний радиус пор в катализаторах гидроочистки варьируется от 30 до 50 Å [15], возможно рассчитать коэффициенты молекулярной диффузии и фактор Тиле. Полученные значения фактора Тиле приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 - Фактор Тиле и фактор эффективности для катализатора гидроочистки при среднем радиусе пор 40 Å

Температура, К	Фактор Тиле (ϕ)	Фактор эффективности
623	0,302876	0,970504
633	0,367813	0,957218
643	0,443955	0,939098
653	0,532748	0,915027
663	0,635757	0,883991
673	0,754665	0,845307

Очевидно, что все необходимые реакции в процессе гидроочистки дизельного топлива происходят в кинетической области ($\phi \ll 10$). Поэтому наиболее важным этапом является разработка кинетической модели гидроочистки, не принимающей во внимание факторы диффузионного переноса реагентов внутри реактора к поверхности катализатора и отвода продуктов реакции.

2.4 Построение кинетической модели процесса

На основании схемы превращений углеводородов (рис. 2) составлена кинетическая модель процесса гидроочистки дизельных фракций. В модели учтены следующие реакции:

1. Гидрогенолиз сульфидов

$$W_1 = k_1 C_{\text{Сульфиды}} C_{\text{H}_2}^{\nu}$$

2. Гидрогенолиз бензтиофенов

$$W_2 = k_2 C_{\text{БТ}} C_{\text{H}_2}^{\nu}$$

3. Гидрогенолиз дибензтиофенов

$$W_3 = k_3 C_{\text{ДБТ}} C_{\text{H}_2}^{\nu}$$

4. Гидрирование ароматических углеводородов

$$W_4 = k_4 C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2}^{\nu}$$

5. Дегидрирование ароматических углеводородов

$$W_5 = k_5 C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2}^{\nu}$$

где $W_{1...5}$ – скорости прямых химических реакций, масс.%/ч; $k_{1...5}$ – константы скоростей химических реакций, ч⁻¹; ν – стехиометрический коэффициент.

При разработке кинетической модели процесса гидроочистки доказали, что все рассматриваемые реакции протекают в кинетической области, порядок реакции по компонентам равен их стехиометрическим коэффициентам, уравнения скоростей реакций описываются законом действующих масс.

Разработанная математическая модель представляет собой систему дифференциальных уравнений, выражающую изменение концентраций реагентов.

Кинетическая модель процесса гидроочистки дизельных фракций

$$\frac{dC_{\text{Сульфиды}}}{dt} = -W_1$$

$$\frac{dC_{\text{БТ}}}{dt} = -W_2$$

$$\frac{dC_{\text{ДБТ}}}{dt} = -W_3$$

$$\frac{dC_{\text{НУВ}}}{dt} = W_4 + W_1$$

$$\frac{dC_{\text{АУВ}}}{dt} = W_2 + W_3 - W_4 - W_5$$

$$\frac{dC_{\text{Водород}}}{dt} = -W_1 - W_2 - W_3 - W_4 + W_5$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{S}}}{dt} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

$$\frac{dC_{\text{Кокс}}}{dt} = W_5$$

Начальные условия: при $t=0$; $C_i=C_{i0}$.

где $W_{1...6}$ – скорости химических реакций, масс.%/ч; $C_{\text{Сульфиды}}$, $C_{\text{БТ}}$, $C_{\text{ДБТ}}$, $C_{\text{НУВ}}$, $C_{\text{АУВ}}$, $C_{\text{Водород}}$, $C_{\text{H}_2\text{S}}$, $C_{\text{Кокс}}$ – концентрации компонентов, участвующих в процессе гидроочистки, % масс., t – время реакции, ч;

Данная математическая модель может быть дополнена гидродинамикой процесса .

2.5 Модель реактора идеального вытеснения

Математические модели химических реакторов строятся на основе блочного принципа с использованием типовых гидродинамических моделей, учитывающих движение потоков вещества.

В соответствии с моделью идеального вытеснения принимается поршневое течение без перемешивания вдоль потока при равномерном распределении концентрации вещества в направлении перпендикулярном движению.

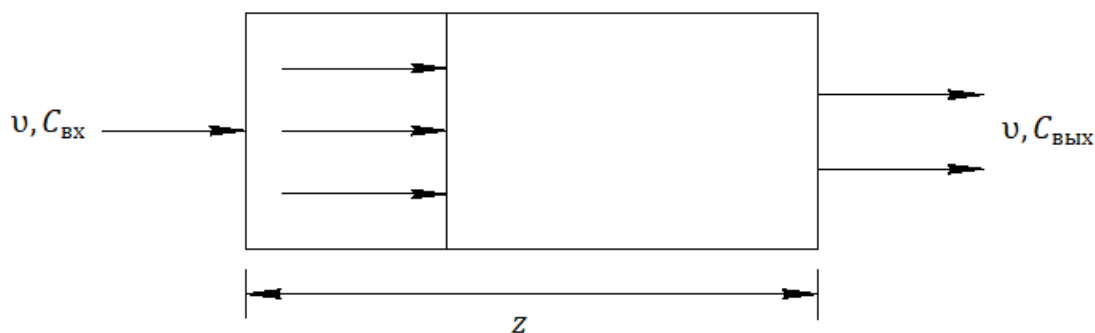


Рис. Схема потока идеального вытеснения

Дифференциальное уравнение модели идеального вытеснения имеет следующий вид:

$$\frac{dC_i}{dt} = -u \frac{dC_i}{dz}$$

где C – концентрация вещества, моль/л;

t – время, с;

u – линейная скорость потока, м/с;

l – координата (длина аппарата), м.

Математическая модель идеального вытеснения представляет собой дифференциальное уравнение в частных производных, так как концентрация изменяется во времени и пространстве. Такая модель называется моделью с распределенными параметрами.

Модели идеального вытеснения в первом приближении соответствуют процессы, происходящие в трубчатых аппаратах, для которых отношение длины трубы к диаметру превышает 20 либо диффузионный критерий Пекле принимает значение ≈ 100 .

Если в математической модели идеального вытеснения учесть источник изменения концентрации за счет химической реакции W_i , то материальный баланс реактора идеального вытеснения можно записать в виде –

$$\frac{dC_i}{dt} = -u \frac{dC_i}{dl} \pm W_i,$$

где C – концентрация соответствующего i -го вещества;

W_i – скорость вещества по i -му веществу.

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{Сульфиды}}}{dt} &= -u \frac{dC_{\text{Сульфиды}}}{dl} - k_1 C_{\text{Сульфиды}} C_{\text{H}_2}^v \\ \frac{dC_{\text{БТ}}}{dt} &= -u \frac{dC_{\text{БТ}}}{dl} - k_2 C_{\text{БТ}} C_{\text{H}_2}^v \\ \frac{dC_{\text{ДБТ}}}{dt} &= -u \frac{dC_{\text{ДБТ}}}{dl} - k_3 C_{\text{ДБТ}} C_{\text{H}_2}^v \\ \frac{dC_{\text{НУВ}}}{dt} &= -u \frac{dC_{\text{НУВ}}}{dl} + k_1 C_{\text{Сульфиды}} C_{\text{H}_2}^v + k_4 C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2}^v \\ \frac{dC_{\text{АУВ}}}{dt} &= -u \frac{dC_{\text{АУВ}}}{dl} + k_2 C_{\text{БТ}} C_{\text{H}_2}^v + k_3 C_{\text{ДБТ}} C_{\text{H}_2}^v - k_4 C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2}^v - k_5 C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2}^v \\ \frac{dC_{\text{Водород}}}{dt} &= -u \frac{dC_{\text{Водород}}}{dl} - k_1 C_{\text{Сульфиды}} C_{\text{H}_2}^v - k_2 C_{\text{БТ}} C_{\text{H}_2}^v - k_3 C_{\text{ДБТ}} C_{\text{H}_2}^v - k_4 C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2}^v \\ &\quad + k_5 C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2}^v \\ \frac{dC_{\text{H}_2\text{S}}}{dt} &= -u \frac{dC_{\text{H}_2\text{S}}}{dl} + k_1 C_{\text{Сульфиды}} C_{\text{H}_2}^v + k_2 C_{\text{БТ}} C_{\text{H}_2}^v + k_3 C_{\text{ДБТ}} C_{\text{H}_2}^v + k_4 C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2}^v \\ \frac{dC_{\text{Кокс}}}{dt} &= -u \frac{dC_{\text{Кокс}}}{dl} + k_5 C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2}^v \end{aligned}$$

Данная математическая модель, при внедрении на предприятие, может позволить решать реально возникающие на производстве технологические задачи, а именно оптимизировать режим работы установки гидроочистки с наименьшими затратами.

3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

3.1 Предпроектный анализ

3.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

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

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

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

Таблица 1 – Карта сегментирования рынка

		Товарный продукт	
		Дизельное топливо	Товарные бензины
Компания	А		
	Б		
	В		

Из таблицы 1 видно, что результаты исследования и разработка будут интересны и актуальны для компании А и В.

3.1.2 Диаграмма Исикавы

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

Причинно-следственная диаграмма представлена на рис.1.



Рисунок 1 - Причинно-следственная диаграмма

3.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения). Для этого необходимо заполнить специальную форму, содержащую показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта (табл.2).

Таблица 2 - Оценка степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	2	2
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	2	3
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	2	2
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	3	3
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	3
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	2
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	1
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	1	1
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	2	2
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	1	1
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	1	1
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	3	3
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	4	4
	ИТОГО БАЛЛОВ	32	33

При оценке степени проработанности научного проекта 1 балл означает не проработанность проекта, 2 балла – слабую проработанность, 3 балла –

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

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

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (1)$$

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

B_i – балл по i -му показателю.

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

3.1.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

При коммерциализации данной технической разработки преследуются следующие цели: это получение данных для продолжения научных исследований и разработок (получение финансирования, оборудования,

уникальных материалов, других научно-технических разработок и т.д.), одноразовое получение финансовых ресурсов для оплаты труда сотрудников.

В данном случае будем использовать следующие методы коммерциализации научных разработок:

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

3. Инжиниринг, как самостоятельный вид коммерческих операций предполагает предоставление на основе договора инжиниринга в рамках хозяйственного договора комплекса видов инженерно - технических услуг, связанных с проектированием и оптимизацией процесса гидроочистки дизельного топлива.

3.2 Инициация проекта

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

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

Устав научного проекта магистерской работы должен иметь следующую структуру:

1. Цели и результат проекта.

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

Под заинтересованными сторонами проекта понимаются лица или организации, которые активно участвуют в проекте или интересы которых могут быть затронуты как положительно, так и отрицательно в ходе исполнения или в результате завершения проекта. Информацию по заинтересованным сторонам проекта представлены в табл. 3.

Таблица 3 - Заинтересованные стороны проекта

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

В табл. 4 представлена информация о иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 4 - Цели и результат проекта

Цели проекта:	Расчет и анализ термодинамических параметров реакций превращения сернистых и азотистых соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива с помощью квантово-химических методов расчета.
----------------------	---

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

2. Организационная структура проекта.

На данном этапе работы необходимо решить следующие вопросы: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определить роль каждого участника в данном проекте, а также прописать функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте (табл. 5).

Таблица 5 - Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо-затраты, час.
1	Рудых Марина Евгеньевна, НИ ТПУ, студентка группы 2КМ71	Разработчик проекта	Теоретические и экспериментальные исследования, расчет параметров реакций на программном комплексе	590

			Gaussian	
2	Кривцова Надежда Игоревна, НИ ТПУ, доцент ОХИ	Руководитель проекта	Разработка технического задания, выбор направления исследований, оценка полученных результатов.	90
3	Креницына Зоя Васильевна, НИ ТПУ, Доцент отделения социально-гуманитарных наук НИ ТПУ	Эксперт проекта	Консультация по выполнению раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	2
4	Сотникова Анна Александровна, НИ ТПУ, ассистент	Эксперт проекта	Консультация по выполнению раздела «Социальная ответственность»	2
5	Макаровских Александра Викторовна, НИ ТПУ, старший преподаватель ОИЯ	Эксперт проекта	Консультация по выполнению раздела на английском языке	2
ИТОГО:				686

3. Ограничения и допущения проекта.

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

Таблица 6 - Ограничения проекта

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

3.3 Планирование управления научно-техническим проектом

3.3.1 Иерархическая структура работ проекта

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

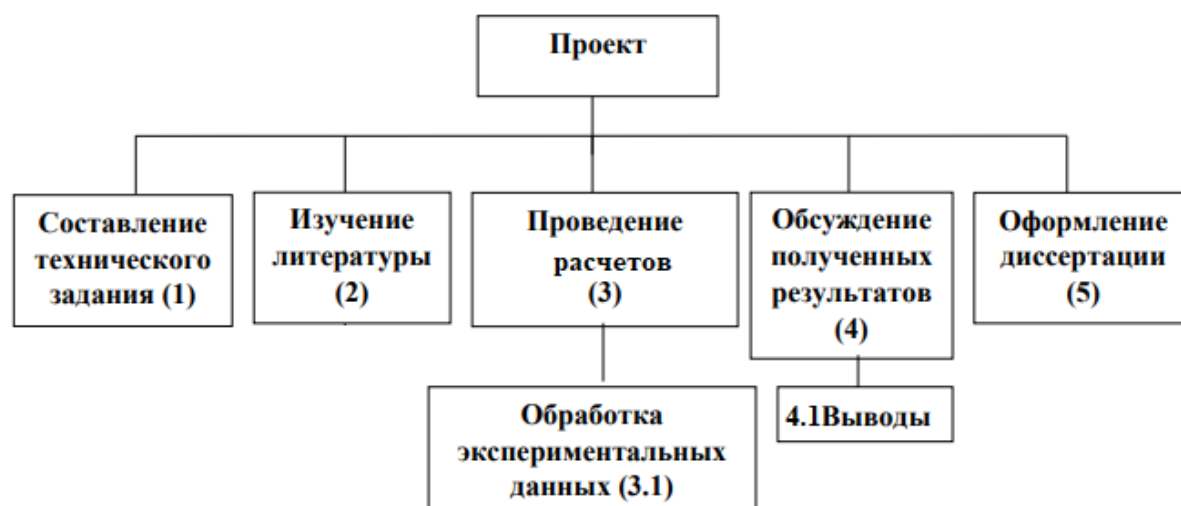


Рисунок 2 – Иерархическая структура работ по проекту

3.3.2 Контрольные события проекта

Контрольные события проекта представлены в таблице 7.

Таблица 7 - Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Составление технического задания	05.02.2019	Бланк задания
2	Изучение литературы	11.02.2019	Статьи, публикации, литература
3	Проведение расчетов	15.02.2019	Таблицы
4	Обработка экспериментальных данных	06.04.2019	Таблицы, рисунки
5	Обсуждение полученных результатов	26.04.2019	Отчет о проделанной работе
6	Оформление диссертации	13.05.2019	Магистерская диссертация

3.3.3 План проекта

В таблице 8 представлен календарный план проекта.

Таблица 8 - Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Составление технического задания	6	05.02.2019	10.02.2019	Кривцова Н.И.
2	Изучение литературы	33	11.02.2019	15.03.2019	Рудых М. Е.
3	Проведение расчетов	28	16.03.2019	12.04.2019	Рудых М. Е.
3.1	Обработка экспериментальных данных	13	13.04.2019	25.04.2019	Рудых М. Е., Кривцова Н.И.

4	Обсуждение полученных результатов	9	26.04.2019	04.05.2019	Рудых М. Е., Кривцова Н.И.
4.1	Выводы	8	05.05.2019	12.05.2019	Рудых М. Е., Кривцова Н.И.
5	Оформление диссертации	14	13.05.2019	26.05.2019	Рудых М. Е.
Итого:		111			

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

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ (табл.9).

На основе табл. 8 строится календарный план-график (табл. 9).

Таблица 9 - Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Код работы (из ИСР)	Вид работ	Исполнители	T_{ki} , кал. дн.	Продолжительность выполнения работ													
				февр.			март			апрель			май				
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3		
1	Составление технического задания	Руководитель	5	■													
2	Изучение литературы	Магистр	37		■	■	■	■									
3	Проведение расчетов	Магистр	50					■	■	■	■						
3.1	Обработка экспериментальных данных	Руководитель магистр	20									■	■				
4	Обсуждение полученных результатов	Руководитель магистр	9												■	■	

Таблица 10 - Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

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

Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

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

Таблица 11 - Расчет бюджета затрат на приобретение программного обеспечения для научной работы

№ п/п	Наименование ПО	Кол-во единиц	Цена единицы ПО, тыс.руб.	Общая стоимость оборудования, тыс.руб.
1.	Microsoft Office	1	8100	15500
2.	Программный комплекс Delphi	1	7500	

Основная заработная плата

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

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (1)$$

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

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

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

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}}, \quad (2)$$

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

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

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (3)$$

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;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (табл. 12).

Таблица 12 - Баланс рабочего времени

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

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{б}} \cdot (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (4)$$

где Z_6 – базовый оклад, руб.;

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

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

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

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

1) оклад – определяется предприятием. В ТПУ оклады распределены в соответствии с занимаемыми должностями, например, ассистент, ст. преподаватель, доцент, профессор. Базовый оклад Z_6 определяется исходя из размеров окладов, определенных штатным расписанием предприятия.

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

3) иные выплаты; районный коэффициент.

Расчёт основной заработной платы приведён в табл. 13.

Таблица 13 - Расчёт основной заработной платы

Исполнители	Z_6 , руб.	$k_{пр}$	k_d	k_p	Z_m , руб.	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	33664	-	0,15	1,3	48812	2022	30	60660
Магистр	26300	-	-	1,3	34190	1392	86	119712
Итого:	180372							

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

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

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}} \quad (5)$$

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

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

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

В табл. 14 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 14 - Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Магистр
Основная зарплата	60660	119712
Дополнительная зарплата	6066	11971,2
Зарплата исполнителя	66726	131683,2
Итого по статье $C_{\text{зп}}$	198409,2	

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (6)$$

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

$$C_{\text{внеб}} = 0,271 * 198409,2 = 53769 \text{ руб.}$$

Накладные расходы

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

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (7)$$

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

$$C_{\text{накл}} = 0,8 * 198409,2 = 158727 \text{ руб.}$$

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НИИ результаты приведены в таблице 15.

Таблица 15 - Группировка затрат по статьям

Статьи						
Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Накладные расходы	Итого плановая себестоимость
2782,5	15500	180372	18037	53769	158727	429188

3.3.5 Организационная структура проекта

В таблице 16 представлен выбор организационной структуры проекта.

Таблица 16 - Выбор организационной структуры научного проекта

Критерии выбора	Проектная
Степень неопределенности условий реализации проекта	Высокая
Технология проекта	Новая
Сложность проекта	Высокая
Взаимозависимость между отдельными частями проекта	Высокая
Критичность фактора времени (обязательства по срокам завершения работ)	Высокая
Взаимосвязь и взаимозависимость проекта от организаций более высокого уровня	Низкая



Рисунок 3 – Проектная организационная структура проекта

3.3.6 Матрица ответственности

Степень участия в проекте может характеризоваться следующим образом:

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

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

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

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

Для распределения ответственности между участниками проекта формируется матрица ответственности (табл. 17).

Таблица 17 - Матрица ответственности

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

3.3.7 План управления коммуникациями проекта

План управления коммуникациями отражает требования к коммуникациям со стороны участников проекта (табл.18).

Таблица 18 - Пример плана управления коммуникациями

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

3.3.8 Реестр рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты (табл.19).

Таблица 19 - Реестр рисков

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

Из таблицы 19 видно, что уровень риска низкий, прежде всего может возникнуть из-за того, что расчеты занимают много времени и требуют достаточного мощного оборудования, следовательно, необходимо продумать возможность быстрой замены оборудования.

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

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

3.4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его

нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования (см. табл. 20). Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (8)$$

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

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

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

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

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

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i, \quad (9)$$

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

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

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

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности рекомендуется проводить в форме таблицы (табл. 21).

Таблица 20 - Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

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

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

$$I_{исп.1} = \frac{I_{p-исп1}}{I_{финр}}, \quad I_{исп.2} = \frac{I_{p-исп2}}{I_{финр}} \text{ и т.д.} \quad (10)$$

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

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{исп.1}}{I_{исп.2}} \quad (11)$$

Таблица 21 - Сравнительная эффективность разработки

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

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

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

4 Социальная ответственность

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

Персональный компьютер расположен в лабораторном помещении ОХИ. Рабочая зона оборудована системами отопления, водоснабжения, вентиляции воздуха, комбинированным освещением – сочетание естественного света из окон и искусственного. Рабочее место в аудитории представляет собой стол с находящимся на нем монитором и системным блоком ЭВМ и офисный стул. Рабочее место – стационарное, оборудованное компьютером, соответствует требованиям [1].

4.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

При выполнении научно-исследовательской работы необходимо следовать требованиям СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 - Гигиенические требования к персональным электронно - вычислительным машинам и организации работы. Согласно [1], для обучающихся длительность работы за компьютером допускается до 3 академических часов с суммарным временем непосредственной работы не более 50 % от общего времени учебных занятий.

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

При размещении рабочих мест расстояние между рабочими столами с видеомониторами (в направлении тыла поверхности одного видеомонитора и

экрана другого видеомонитора), должно быть не менее 2,0 м, а расстояние между боковыми поверхностями видеомониторов - не менее 1,2 м.

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

4.2 Производственная безопасность

Возможные вредные и опасные факторы, которые могут возникнуть при проведении исследований, представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Опасные и вредные факторы при исследовании

Источник фактора (ГОСТ 12.0.003-2015)	Факторы		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
1.Микроклимат	+		СанПиН 2.2.4.548-96 "Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений"
2. Освещение	+		СНиП 23-05-95 Естественное и искусственное освещение.
3.Напряженность	+		СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно - вычислительным машинам и организации работы: санитарно- эпидемиологические правила и нормативы
4.Система вентиляции	+		СНиП 41-01-2003 Отопление, вентиляция и кондиционирования
5. Электромагнитное излучение	+		СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно - вычислительным машинам и организации работы
6. Поражение электрическим током		+	ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

7. Возникновение пожара		+	ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание
-------------------------	--	---	--

4.2.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

4.2.1.1 Неудовлетворительные показатели микроклимат

Микроклиматические условия рабочей среды оказывают влияние на процесс теплообмена и характер работы. Длительное воздействие на человека неблагоприятных микроклиматических условий резко ухудшает его самочувствие, снижает производительность труда и приводит к заболеваниям. Высокая температура воздуха способствует быстрой утомляемости работающего, может привести к перегреву организма, тепловому удару или профзаболеванию. Низкая температура воздуха может вызвать местное или общее охлаждение организма, стать причиной простудного заболевания либо обморожения [25].

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

В производственных помещениях, в которых работа с использованием ПЭВМ является вспомогательной, температура, относительная влажность и скорость движения воздуха на рабочих местах должны соответствовать действующим санитарным нормам микроклимата производственных помещений [26].

В связи с тем, что рассматриваемая работа пользователя ПК относится к категории тяжести работ Ia (легкая) и характеризуется интенсивностью энергозатрат до 120 ккал/ч (до 139Вт), то оптимальные характеристики микроклимата для данной тяжести работ приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений [25]

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

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

4.2.1.2 Недостаточное освещение рабочей зоны

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

Излишне яркий свет снижает зрительные функции, приводит к перевозбуждению нервной системы, уменьшает работоспособность, нарушает механизм сумеречного зрения. Воздействие чрезмерной яркости

может вызывать фото ожог глаз и кожи, кератиты, катаракты и другие нарушения [27].

Нормируемыми параметрами для систем искусственного освещения являются: величина минимальной освещенности L_{don} , допустимая яркость в поле зрения L_{don} , а также показатель ослепленности P и коэффициент пульсации K_n [28].

Для работы в помещениях с использованием компьютера следует предусматривается комбинированное освещение, то есть сочетание естественного света из окон и искусственного излучаемого лампами. Освещенность на поверхности стола в зоне размещения рабочего документа должна быть 300 - 500 лк. Освещение не должно создавать бликов на поверхности экрана. Освещенность поверхности экрана не должна быть более 300 лк [28].

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

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

4.2.1.3 Напряженность рабочего процесса

Работа за персональным компьютером вызывает значительное напряжение функций зрительного аппарата. Продолжительная работа с ПК в диалоговом режиме может привести к снижению концентрации внимания и работоспособности, нарушению сна, ухудшению эмоционального состояния. Для снижения вредности необходим сбалансированный режим работы с персональным компьютером. Расстояние от экрана монитора до глаз

пользователя должно быть 60-70 см, но не меньше 50 см [25]. Конструкция должна предусматривать регулирование яркости и контрастности.

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

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

4.2.1.4 Неудовлетворительная работа системы вентиляции

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

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

Согласно [25] рабочие места с компьютером в помещениях должны размещаться в изолированных кабинах с организованным воздухообменом, следовательно, должны оборудоваться системами отопления,

кондиционирования воздуха или эффективной приточно-вытяжной вентиляцией, чтобы поддерживать заданные показатели микроклимата.

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

4.2.1.5 Поражение электрическим током

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

Источниками электрической опасности могут являться:

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

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

4.2.1.6 Возникновение пожара

Ситуации, которые могут стать причиной пожара:

- замыкание электроприборов;
- курение в запрещенных местах;
- неосторожное обращение с легкогорючими и легковоспламеняющимися веществами;
- неправильное хранение макулатуры;

- неисправность нагревательных приборов;
- не соблюдение правил безопасности.

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

Пожары приводят к гибели людей или к получению ожогов разной степени. Выводят из строя различную технику и уничтожают имущество.

4.2.2 Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов

4.2.2.1 Неудовлетворительные показатели микроклимат

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

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

4.2.2.2 Недостаточное освещение рабочей зоны

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

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

4.2.2.3 Напряженность рабочего процесса

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

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

4.2.2.4 Неудовлетворительная работа системы вентиляции

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

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

4.2.2.5 Поражение электрическим током

Для обеспечения защиты от поражения электрическим током необходимо применять следующие способы и средства [30]:

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

Для обеспечения защиты от поражения электрическим током при прикосновении к металлическим нетоковедущим частям, которые могут оказаться под напряжением в результате повреждения изоляции, применяют следующие способы [30]:

- система защитных проводов;
- электрическое разделение сети;
- контроль изоляции;
- компенсация токов замыкания на землю;

4.2.2.6 Возникновение пожара

В каждом рабочем помещении должны быть в наличии огнетушители и песок, а в помещениях с огнеопасными и легковоспламеняющимися веществами – дополнительные средства пожаротушения [31].

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

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

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

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

Каждый сотрудник, заметивший пожар, задымление или другие признаки пожара обязан [32]:

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

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

4.3 Экологическая безопасность

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

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

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

Компьютерные устройства содержат бромированные огнестойкие добавки и другие токсины. Помимо этого, тысячи компонентов, входящих в компьютерные устройства содержат бром и хлор. Кроме того, целый ряд мониторов оснащены светодиодной подсветкой, в которой используется ртуть, а их стекло содержит мышьяк. Данные компоненты считаются не опасными в процессе эксплуатации компьютерной техники [31].

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

4.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

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

Меры по предотвращению возникновения чрезвычайных ситуаций:

В целях обеспечения надежности и безопасности работы, предусматривается ряд мероприятий, обеспечивающих безопасное ведение технологического процесса [34]:

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

Средства пожаротушения:

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

вещества способные вступить с водой в химическую реакцию, а также материалы и документы, которые имеют материальную ценность;

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

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

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

Заключение

В результате выполнения выпускной квалификационной работы был исследован процесс гидроочистки дизельного топлива. Описаны основные принципы построения математических моделей и обоснован механизм построения математической модели для данного процесса.

Для построения данной математической модели гидроочистки дизельного топлива принято важное допущение – выделили 5 ключевых компонентов и в дальнейшем ведем расчет по ним.

Рассмотрели взаимосвязь фракционного состава дизельных топлив с содержанием сернистых соединений. Максимальная концентрация бензтиофенов в сырье предполагается, когда большая часть сырья (96%) выкипает до температуры 410°C , для дибензтиофенов – 419°C , для сульфидов – $250 - 258^{\circ}\text{C}$.

Рассчитали фактор Тиле, доказали, что все интересующие нас химические процессы происходят в кинетической области ($\phi \ll 10$).

Разработана математическая модель, которая представляет собой систему дифференциальных уравнений, выражающую изменение концентраций реагентов, таких как сульфидов, насыщенных и ароматических углеводородов бензотиофенов и дибензотиофенов.

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

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

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

Список используемых источников

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

9. Баннов П.Г. Технология переработки нефти / П.Г. Баннов. – Москва: Изд-во ЦНИИТЭнефтехим, 2000. – 224с.
10. Аспель Н.Б. Гидроочистка моторных топлив / Н.Б. Аспель, Г.Г. Демкина. – Санкт-петербург: Изд-во Химия, 1977. – 160с.
11. Эрих В.Н. Химия и технология нефти / В.Н. Эрих, М.Г. Расина, М.Г. Рудин. – Санкт-Петербург: Изд-во Химия, 2-ое издание, 1977. – 424с.
12. Зуйков А.В. Влияние параметров процесса гидроочистки на степень обессеривания и гидрирования полициклических ароматических углеводородов / А.В. Зуйков, Е.А. Чернышева, Ю.В. Сидоров. – Москва: Изд-во РГУ нефти и газа И.М. Губкина, 2012. – с.130-139.
13. Филимонова Е.И. Основы технологии переработки нефти / Е.И. Филимонова. – Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2010. – 171с.
14. Кожемякин М.Ю. Гидроочистка дизельного топлива / М.Ю. Кожемякин, Е.И. Черкасов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2015. – с.28-30.
15. Солодова Н.Л. Катализаторы гидроочистки / Н.Л. Солодова, А.Р. Нурмухаметова. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2017. – Т.2. –с.53-60.
16. Солодова Н.Л. Гидроочистка топлив / Н.Л. Солодова, Н.А. Терентьева. – Казань: Изд-во КГТУ, 2008. – 103с.
17. Комплексный анализ сырья гидроочистки дизельного топлива / Н. Н. Томина, А. А. Пимерзин, Е. О. Жилкина, Ю. В. Еремина. – Москва: Изд-во Наука, 2009. – с.130-136.
18. Гидрогенизационные процессы нефтепереработки и физико-химические методы анализа получаемых продуктов: учебное пособие / А.А. Пимерзин,

Н.Н. Томина, Н.М. Максимов, Ю.В. Еремина, С.А. Антонов. – Самара: Изд-во СГТУ, 2012. –167с.

19. Макрокинетика химических процессов и расчет реакторов: учебное пособие / Н.В. Ушева, А.В. Кравцов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 99 с.

20. Магеррамов А.М. Нефтехимия и нефтепереработка / А.М. Магеррамов, Р.А. Ахмедова, Н.Ф. Ахмедова. – Баку: Изд-во Баку университеты, 2009. – 660с.

21. Афанасьева Ю.И., Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.К., Татаурщиков А.А. Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 121–125.

22. Математическое моделирование многокомпонентных химических процессов: учебное пособие / А.В. Кравцов, Н.В. Ушева, О.Е. Мойзес, А.Ф. Федоров; Томский политехнический университет – 2-е изд., – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 108 с.

23. Борзов, Андрей Николаевич. Моделирование и управление процессом гидроочистки дизельного топлива Дис. к. т. н :05.13.06 СПб., 2005 с.

24. Боресков Г.К. Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. – Новосибирск: Наука, 1970. – С. 5–15.

25. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы: санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03: утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 13 июня 2003 г. (с изменениями от 21 июня 2016 г.) Москва [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: http://docs.cntd.ru/document/901865498](http://docs.cntd.ru/document/901865498).

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

33. Электронная библиотека Vuzlit [Электронный ресурс]. – Режим доступа
www.URL: <http://files.stroyinf.ru/Data1/4/4661/>.
34. Федеральный закон от 22 июля 2008 г. N123-ФЗ Технический регламент о
требованиях пожарной безопасности [Электронный ресурс]. – Режим доступа
www.URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_148963/
35. Ed Palmer Clean diesel hydrotreating / Ed Palmer, Stan Polcar, Anne Wong
[Электронный ресурс]. – Режим доступа www.URL:
[https://ru.scribd.com/document/171333927/2009-03-CleanDieselHydroPTQ-
Mustang](https://ru.scribd.com/document/171333927/2009-03-CleanDieselHydroPTQ-Mustang).
36. Mathematical modeling of diesel fuel hydrotreating / A Tataurshikov, E
Ivanchina, N Krivtsova, A Syskina. – Tomsk [Электронный ресурс]. – Режим
доступа www.URL:
[https://www.researchgate.net/publication/283686135_Mathematical_modeling_of_
diesel_fuel_hydrotreating](https://www.researchgate.net/publication/283686135_Mathematical_modeling_of_diesel_fuel_hydrotreating).
37. Diesel Hydrotreating Process [Электронный ресурс]. – Режим доступа
www.URL: [https://ru.scribd.com/document/257782550/Diesel-Hydrotreating-
Process](https://ru.scribd.com/document/257782550/Diesel-Hydrotreating-Process).
38. Cesar G. Pernaletе Hydrotreating / Cesar G. Pernaletе, José F. Arevalo
[Электронный ресурс]. – Режим доступа
www.URL:[https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-
engineering/hydrotreating](https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/hydrotreating).
39. Nadezhda Krivtsova , Anton Tataurshikov, Elena Kotkova. Modelling of the
kinetics of sulfure compounds in desulfurization processes based on industry data
of plant/ Matec Web of Conferences 85, 01028 (2016).

Приложение I

(справочное)

Раздел 5

Mathematical modeling in the process of diesel fuel hydrotreating

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2KM71	Рудых Марина Евгеньевна		

Консультант – лингвист отделения иностранных языков ШБИП

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

Introduction

Initially, oil in its composition contains a significant amount of sulfur, nitrogen and oxygen compounds. At the stage of primary processing, when oil is divided into fractions, these compounds do not disappear and remain in oil distillates. The increased content of these substances has a negative impact on the equipment, causing its corrosion, increases the toxicity of fuel, thereby reducing its quality.

Also, sulfur -, oxygen-containing and nitrogen-containing compounds have a negative impact on the further stage of processing, poison catalysts, deteriorating the quality and yield of target products.

Hydrotreatment is the process of chemical transformation of substances under the influence of hydrogen at high pressure and temperature using a catalyst. This process usually refers to hydrogenation processes in petrochemical technology. To reduce the content of sulfur compounds in petroleum products, including commercial gasoline and diesel fuel, hydrotreating of oil fractions is carried out. A side effect of this process is the saturation of unsaturated hydrocarbons, reducing the content of resins, oxygen-containing compounds, as well as hydrocracking of hydrocarbon molecules. Hydrotreating is one of the most common oil refining processes and is used at almost any refinery. The main oil fractions subjected to the hydrotreatment process include:

- 1) Gasoline fractions (straight-run fractions and catalytic cracking fractions);
- 2) Kerosene fraction;
- 3) Vacuum gas oil;
- 4) Diesel fuel of different brands;

Currently, the hydrogenation processes occupy a leading position among the secondary processes of crude oil refining, which is dictated by a number of circumstances, which include the following.

- 1) Continuous increase in the total world oil refining balance of sulfur and

sulfur oils;

2) Improvement and tightening of regulatory standards and international standards that contribute to the protection of nature and ensure a higher quality of petroleum products;

3) There is a tendency to use highly active and highly selective catalysts in catalytic processes of oil refining, which requires the presence of pre-hydroblagging of raw materials for the removal of catalytic poisons, one of which is sulfur compounds. Such processes, for example, are catalytic cracking and catalytic reforming. These processes use expensive catalysts highly sensitive to poisons, including platinum;

4) The need to deepen oil refining in order to increase the yield of useful product due to limited oil reserves on the ground.

Hydrotreating is the subject of discussion in many scientific and technical publications related to the chemical industry. The question of utilization of sulfur obtained from oil for the production of sulfuric acid is raised. For example, in 2005, 64 million tons of sulphur were received in hydrotreatment plants [1].

In connection with the increasing role of the process of hydrotreating in the refining industry matures the need for the development of software systems that implement the mathematical model of hydrotreating.

Within the framework of this research work, on the basis of existing ideas about the hydrotreating process, algorithms for calculating the yield of products depending on the composition of raw materials, temperature, pressure and other parameters are developed. In addition, it is possible to calculate the activity of the catalyst and predict its operation.

A program that implements these algorithms is being created. Thus, it allows choosing the optimal operating conditions of the hydrotreating reactor, as well as studying the properties and efficiency of various catalysts in certain conditions. It is possible to introduce a ready-made computer simulation of the system in real production in the future.

1. Theoretical part

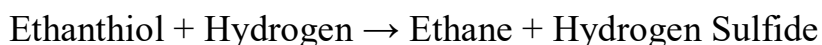
Crude oil contains a variety of impurities. In the future, when moving oil fractions through the refinery plants, these impurities can have a negative impact on the equipment, as well as on the catalysts and the quality of the final products. Also, the content of various impurities in petroleum products is strictly regulated.

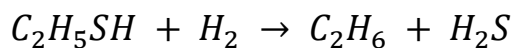
The hydrotreatment process performs a very important function, removing many impurities from the oil distillates, thus helping to improve the fuel and improve its performance in the early stages of processing. In particular, this process can reduce the corrosive aggressiveness of fuels and their tendency to form precipitation, as well as reduce the amount of toxic gas emissions into the environment. There is a protection of catalysts, which are further used in various processes, to protect from poisoning of non-hydrocarbon compounds. As a result, the yield and quality of raw materials are increased, the pollution of the atmosphere with sulfur oxides is significantly reduced [1].

The process of hydrotreatment is basic and should be included in the oil refining scheme at each major oil refinery, as the requirements for commercial oil products, as well as diesel fuel, are becoming more stringent. This process is used as one of the key in ensuring the quality of oil distillates that meet environmental standards, as well as in obtaining fuels of international class, such as Euro-5,6.

From the point of view of modern science, the hydrodesulfurization process is based on hydrogenolysis reactions – the type of hydrogenation reactions that involve breaking the bonds of C-X, where C is carbon, and X is an atom of sulfur, nitrogen or oxygen. Reactions of this kind are also called heterolytic. In this regard, the gaseous products are steam, hydrogen nitride and hydrogen sulfide [2] [3].

For example, the hydrodesulfurization of ethanol, which is present in many oils, can be described by the formula:





1.1 Organic sulfur compounds in the raw material refining

Sulfur is one of the permanent components in the composition of oil. It is contained both in a free state, for example, a solution of sulfur in oil, and in the form of hydrogen sulfide, which is also dissolved in oil.

Thioethers, complex thioethers, thioacetals are characterized by the presence of C-S-C-bonds. In relation to the C-C bond, the C-S bond is longer because the s atom is larger and this bond is 10% weaker. Thioesters are usually obtained by alkylation of thiols [4] [5] [6].

Thioacetal and thioketal include a sequence of CSC and represent a subclass of thioethers. Thioacetal and thioketal can be used to protect the carbonyl group in organic synthesis [7].

Thioesters have a common structure of R-CO-S-R. They are common ether, but are more active [8].

There are also classes of sulfur compounds in saturated and unsaturated heterocyclic structures, often in combination with other heteroatoms, as shown in the example of thiiranes, thiirenes, thietanes, dithietanes, thiolanes, thianes, dithianes, thiethanes, thiethenes, thiazoles, isothiazoles and thiophenes. The last three compounds are a special class of sulfur-containing heterocyclic compounds belonging to the class of aromatic [9].

However, as an aromatic substitute, the thio group is less effective as an activating group than the alkoxygroups of dibenzothiophene. A tricyclic heterocycle consisting of two condensed benzene rings with a central thiophene ring is widely found in heavier fractions of oil, as well as its alkyl-substituted derivatives [10].

Thiols, disulfides, polysulfides of the thiol group contain the functional group R-SH. Thiols are structurally similar to alcohols, but their functional groups

are very different in their chemical properties. Thiols are more nucleophilic, more acidic, and easier to oxidize.

Computer simulation shows that the bonds in heteroatomic compounds in oil are very polar with strong negative charges located on the carbon side.

Diesel fuel supplied for hydrotreatment may contain a wide range of organic sulfur-containing compounds including:

- thiols ($R - S - H$);
- thiophenes (C_4H_4S), some of the most common in oil;
- sulfides ($R - S$), including one sulfur atom;
- disulfides, including two sulfur atoms;
- benzothiophene as aromatic analogues of thiophanes;
- dibenzothiophenes, with two benzene rings.

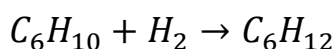
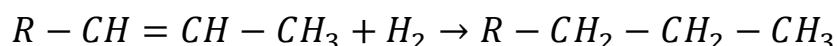
All these sulfur compounds are the decomposition products of sulfur-containing biological substances present during the formation of natural fossil fuels or, in other words, crude oil.

1.2 Process chemistry

Unlike other hydrogenation processes, hydrotreating is carried out under relatively mild conditions, so the transformation mainly affects non-hydrocarbon components. Hydrotreating is characterized by the following reactions [11] [12] [13]:

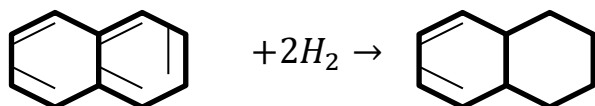
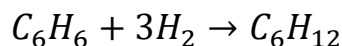
a) for the hydrocarbon components:

– saturation of unsaturated hydrocarbons



At 350–450°C, almost complete hydrogenation of unsaturated hydrocarbons is observed at a relatively low partial pressure of hydrogen;

– saturation of aromatic rings on the example of benzene and naphthalene:

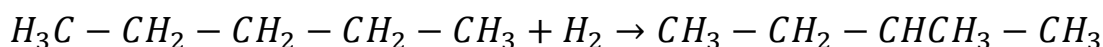


Any significant hydrogenation of the benzene ring when using an aluminoborosilicate catalyst is not observed;

- cracking of alkanes and cycloalkanes. The possibility of these reactions increases with increasing temperature and pressure;

- dealkylation of alkylbenzenes;

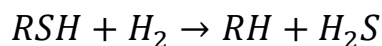
- hydroisomerization of alkanes



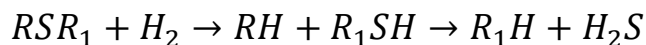
b) for non-hydrocarbon components:

- hydrogenolysis of sulfur compounds. All sulfur-containing compounds are hydrogenated to hydrogen sulfide and related hydrocarbons:

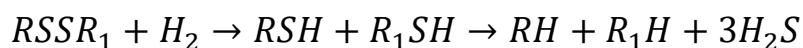
- mercaptans



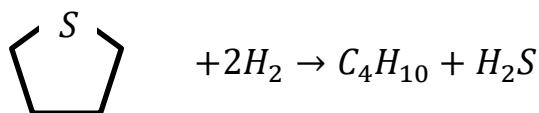
- sulfides



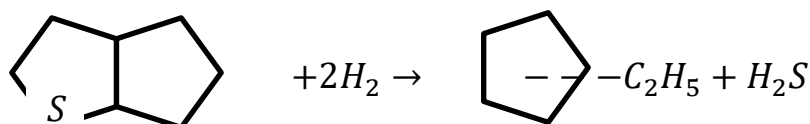
- disulfides



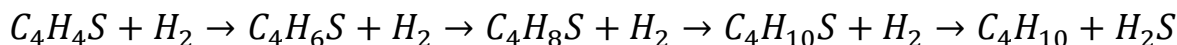
- thiophanes (monocyclic sulfides)



- bicyclic sulfides

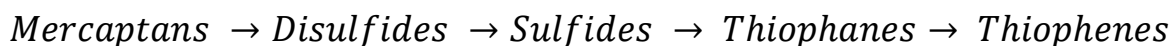


- thiophenes



The primary is the rupture of the C-S bond and the addition of hydrogen to the formed fragment of the molecule. These reactions occur with almost no effect of the C-C bond, that is, without noticeable destruction of the raw material.

The stability of sulfur compounds increases in a number of [13] [14] [11]:

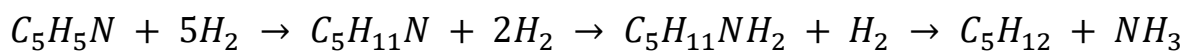
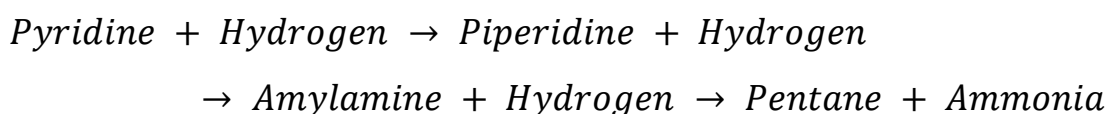


The higher molecular weight of the individual within the group of sulfur compounds contributes to the decrease in the rate of desulfurization. Sulfur compounds interact with metal and oxide metal catalysts, converting them into a sulfide form. Depending on the composition of the catalyst, this leads to its activation or causes poisoning and deactivation.

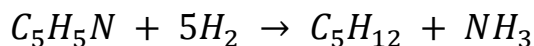
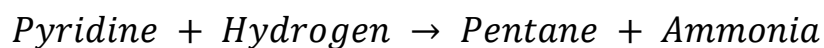
Basic hydrogenolysis reactions can be used in a number of cases, different from simple hydrodesulfurization. For example, in the hydrotreating process hydrodenitrogenation and saturation of unsaturated hydrocarbons effects that can be actively used to improve the quality of the fuel are present.

Hydrogenolysis is used to reduce the content of nitrogen compounds in raw materials or diesel fraction. The process of nitrogen removal occurs in much the same way as the process of sulfur removal.

Using pyridine (C_5H_5N , nitrogen-containing compound found in some fractionation products) as an example, we can show a three-stage reaction of its decomposition [15] [16]:



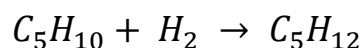
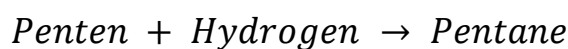
In abbreviated form:



It is believed that any set of parallel products a hydrodesulfurization process of hydrocarbon denitrogenation.

The hydrogenolysis reaction is also successfully used to saturate unsaturated hydrocarbons (olefins or alkenes) to paraffins (alkanes). The process is similar to hydrodesulfurization except that there is no hydrogen sulfide released.

The saturation of pentene (five-carbon olefin) can be simplified by the equation



Hydrogenolysis devices in the range of oil refining plants can be used solely for the saturation of olefins or can be used for simultaneous desulfurization and denitrogenation and saturation of olefins to some extent.

1.3 Catalysis in Hydrotreating

The selectivity of the reactions is greatly influenced by the composition of the catalysts, therefore, selecting the appropriate type of catalyst can be quite widely controlled by the process of hydrotreating oil distillates.

Catalysts, widely used in industrial hydrogenation processes, have a rather complex composition, which includes the following components:

- 1) group VIII metals: nickel, cobalt, platinum, palladium, sometimes iron;
- 2) oxides or sulfides of group VI: molybdenum, tungsten, sometimes-chrome;
- 3) carriers that have high temperature resistance and developed structure, as well as high mechanical strength, belonging to the class of inert and acidic properties;
- 4) modifiers.

Such metals as nickel, platinum, palladium and cobalt have the ability to impart dehydrating properties to the catalyst, but their use separately in hydrogenation processes is very difficult, since these metals individually exhibit high chemical activity against contact poisons.

All these metals, including additionally molybdenum and tungsten, have the properties of p-semiconductors. Thus, the catalytic activity against redox reactions is due to the fact that there are free electrons on the surface of these metals, which contribute to the processes of adsorption, chemisorption, and homolytic decay of organic molecules.

However, tungsten and molybdenum can be significantly inferior to other metals in respect to dehydrogenase activity.

Heterolytic (ionic) reactions, including such bonds breaking as C-S, C-N and C-O in heteroorganic compounds, are provided by the presence of hole conductivity properties of tungsten and molybdenum sulfides, which are equally as pure molybdenum and tungsten, have p-conductivity.

Since in most cases relatively expensive and rare metals are used in hydrotreatment catalysts. The question about their most effective use arises. For this purpose, carriers, on which a thin layer of metal is sprayed which has catalytic properties, are used. The form of catalyst grains can be very diverse depending on the design and a type of reactor used in hydrotreating. The catalyst can be made in the form of balls, cylinders, tablets or microspheres.

