

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

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

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Разработка технологий окислительного обессеривания дизельных фракций

УДК 665.753.4:665.658.2:665.666

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ82	Баклашкина Ксения Андреевна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения химической инженерии	Самборская М.А.	к.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Маланина В.А.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ООД ШБИП ТПУ	Скачкова Л.А.	-		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения химической инженерии	Юрьев Е.М.	к.т.н.		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

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

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

Школа Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки (специальность) 18.04.01 Химическая технология (Химическая технология топлива и газа)
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
_____ Юрьев Е.М.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

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

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ82	Баклашкиной Ксении Андреевне

Тема работы:

Разработка технологий окислительного обессеривания дизельных фракций	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	от 28.02.2020 № 59/73с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	15.06.2020
------------------------------------------	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>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></p>	<p>Объект исследования: Технологии окислительного обессеривания нефтяных фракций</p>
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p><i>Введение: актуальность совершенствования технологий удаления серы из нефтяных фракций</i></p> <p><i>1) ТЭО: современные процессы и технологические схемы удаления серы из нефтяных фракций</i></p> <p><i>2) Аналитический обзор: теоретических основ очистки от сернистых соединений, путей и методов совершенствования технологии обессеривания, методов оптимизации химико-технологических процессов.</i></p> <p><i>Объекты и методы, постановка задачи исследования.</i></p>

	<p>3) Экспериментальная часть: исследование и сравнительный анализ процессов гидроочистки, окислительного обессеривания окислительной смесью и гетерогенно-каталитического процесса окислительного обессеривания кислородом воздуха; разработка моделей окислительного обессеривания; оптимизация технологических параметров, разработка схемы и конструкции реактора.</p> <p>4) Анализ результатов.</p> <p>5) Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.</p> <p>6) Социальная ответственность.</p> <p>7) Заключение.</p> <p style="text-align: right;"><i>Список используемой литературы.</i></p>
<p>Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)</p>	

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

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ82	Баклашкина Ксения Андреевна

Инженерная школа	Природных ресурсов	Отделение	Химической инженерии
Уровень образования	магистратура	Направление / специальность	Химическая технология топлива и газа

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	1. Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности проведения НТИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования.
2. Планирование и формирование НТИ	Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение заинтересованных сторон и их ожиданий.
3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности НТИ	Проведение оценки сравнительной эффективности исследования внедрения окислительного обессеривания

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Маланина В.А.	к.э.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ82	Баклашкина Ксения Андреевна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа		ФИО	
2ДМ82		Баклашкиной Ксении Андреевны	
Институт	ИШПР	Отделение (НОЦ)	Химической инженерии
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Химическая технология топлива и газа

Разработка технологий окислительного обессеривания дизельных фракций

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения</p>	<p>Объект исследования – дизельное топливо</p> <p>Экспериментальная часть работы проводилась в лаборатории отделения химической инженерии ТПУ. Рабочая зона – аудитория, оборудованная системами отопления, кондиционирования воздуха и естественным и искусственным освещением.</p> <p>Рабочее место – лабораторный шкаф с вытяжной системой</p> <p>Область применения – нефтеперерабатывающая промышленность</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <p>-специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</p> <p>- организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</p>	<p>1.1. ГН 2.2.5.3532-18 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны</p> <p>1.2. СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений»</p> <p>1.3. СанПиН 2.2.4.3359-16 «Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочем месте»</p> <p>1.4. СН 2.2.4/2.1.8.566-96 «Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий»</p> <p>1.5. ГОСТ 12.0.003-15 «ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация»</p> <p>1.6. СНиП _____ 2.01.02-85* «Противопожарные нормы»</p> <p>1.7. "Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 16.12.2019)</p>
<p>1. Производственная безопасность</p> <p>2.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на 	<p>1.1. Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования.</p> <p>1. Вредные вещества (сероводород, бензол, оксид азота, диоксид азота, диоксид серы, оксид углерода, гексан, перекись водорода, муравьиная кислота и др.).</p> <p>2. Отклонение показателей микроклимата в помещении.</p> <p>3. Повышение уровня шума.</p> <p>4. Повышенный уровень вибрации.</p>

<p>соответствующий нормативно-технический документ);</p> <ul style="list-style-type: none"> – предлагаемые средства защиты; – (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства). <p>2.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения). 	<p>5. Недостаточная освещенность рабочей зоны</p> <p>1.2. Выявление опасных факторов в научно-исследовательской лаборатории (при разработке и эксплуатации научного исследования).</p> <ul style="list-style-type: none"> -термическая опасность (оборудования с повышенной и пониженной температурой). - взрывоопасность оборудования, работающего под давлением от 2,5 до 6 МПа. -поражение электрическим током. <p>Правила устройства электроустановок/ Минэнерго России. Издание 7.</p> <ul style="list-style-type: none"> - пожароопасность (наличие легковоспламеняющихся углеводородных газов).
<p>2. Экологическая безопасность:</p> <ul style="list-style-type: none"> – защита селитебной зоны – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды. 	<p>Основные вредные вещества выбрасываемые в атмосферу: Для организованных выбросов газов в атмосферу имеются аварийные сбросы газов на факел.</p> <p>Основные вредные вещества выбрасываемые в литосферу: К отходам производства на установке относятся: отработанные катализаторы - алюмокобальтмолибденовый, ГО-70, ГКД-205. Разработаны решения по обеспечению экологической безопасности: нейтрализация и очистка стоков, захоронение и переработка отходов</p>
<p>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий. 	<ul style="list-style-type: none"> - перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения- пожар, взрыв, нарушения герметичности аппаратов, землетрясения, ураган; - разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий: 1.проведение спасательных работ и неотложных аварийно-восстановительных работ в очаге поражения; 2. использование огнетушителя, песка, асбестового одеяла; 3. в случае стихийных бедствий отключение воды и электричества; 4. организационная эвакуация работающих.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	01.04.2020
------------------------------------------------------	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
-----------	-----	------------------------	---------	------

Старший преподаватель ООД ШБИП ТПУ	Скачкова Лариса Александровна			
---------------------------------------	----------------------------------	--	--	--

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ82	Баклашкина Ксения Андреевна		

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

Школа – Инженерная школа природных ресурсов
 Направление подготовки – Химическая технология
 Уровень образования – магистратура
 Отделение школы (НОЦ) – Отделение химической инженерии
 Период выполнения – осенний / весенний семестр 2019/2020 учебного года

Форма представления работы:

магистерская диссертация

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

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	25.05.2020
------------------------------------------	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01 марта 2020	1. Проведение литературного обзора по теме	20
08 марта 2020	2. Утверждение методики проведения исследований и обработки данных	5
22 апреля 2020	3. Проведение исследований согласно рабочей план-программе	10
06 мая 2020	4. Анализ полученных экспериментальных данных, промежуточная аттестация выполнения диссертации	5
23 мая 2020	5. Предварительная защита диссертации	5

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения химической инженерии	Самборская Марина Анатольевна	К.Т.Н.		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения химической инженерии	Юрьев Егор Михайлович	К.Т.Н.		

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация содержит 108 страниц, 14 рисунков, 40 таблиц, _ литературный источник, 5 приложений.

Ключевые слова: окислительная десульфуризация, дизельное топливо, гидроочистка, проектирование, оптимизация, математическое моделирование, серосодержащие соединения.

Объектами исследования являются технология процесса окислительного обессеривания.

Целью данной работы является разработка технологий обессеривания дизельной фракции с помощью окислительных агентов: перекиси водорода и муравьиной кислоты.

В процессе исследования проводились эксперименты по обессериванию дизельных фракций смесью перекиси водорода и муравьиной кислоты и в ходе каталитической гидроочистки, определялось общее содержание серы, групповой углеводородный состав, групповой состав серосодержащих групп соединений, элементный анализ для определения содержания общего азота, были рассчитаны эффективные константы скорости, степень десульфуризации дизельного топлива, рассчитаны термодинамические характеристики, составлена математическая модель, проведена оптимизация и составлена технологическая схема и схема автоматизации блока окислительного обессеривания, сконструирован реактор.

Область применения: проектирование объектов нефтеперерабатывающего завода.

Данная работа показывает, как без облегчения фракционного состава сырья, поступающего на установку в гидроочистки, добиться снижения содержания серы в соответствии с экологическими требованиями в дизельном топливе, вводя блок подготовки, в виде негидрогенизационного обессеривания.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ, НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В данной работе применены следующие термины с соответствующими определениями:

В данной работе применены обозначения и сокращения с соответствующими расшифровками:

C₂БТ, C₃БТ, C₄БТ, C₁ДБТ, C₂ДБТ- алкилзамещенные бензтиофены и дибензтиофены с количеством алкильных заместителей равными индексу

ДБТ- дибензтиофен

ГЖХ – газо-жидкостная хроматография

ПФД- пламенно фотометрический детектор

ЖАХ- жидкостная адсорбционная хроматография

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод

ВСГ- водородсодержащий газ

ДМФА – диметилформамид

ОС – окислительная смесь

ОО – окислительное обессеривание

ГО- гидроочистка

СС-сернистые соединения

В тексте документа допускается приводить без расшифровки общепринятые сокращения, установленные в национальных стандартах и соответствующие правилам русской орфографии: с. - страница; т.е. - то есть; т.д. - так далее; и др. - и другие; в т.ч. - в том числе; т.к. - так как; г. - год; гг. - годы; мин. - минимальный; макс. - максимальный; шт. - штуки; млн- миллион, т-тонна и др.

При многократном упоминании устойчивых словосочетаний могут быть дополнительно установлены сокращения, применяемые только в данном тексте.

Оглавление

Введение	5
1 Современные процессы и технологические схемы удаления серы из нефтяных фракций.....	10
2 Аналитический обзор.....	14
2.1 Теоретические основы десульфуризации.....	14
2.2 Пути и методы совершенствования технологии обессеривания	15
2.3 Каталитическая гидроочистка.....	17
2.4 Окислительная десульфуризация	21
3 Объект и методы исследования.....	25
3.1 Установка и параметры окислительного обессеривания.....	25
3.2 Установка и параметры каталитической гидроочистки	27
4 Экспериментальная часть.....	28
4.1 Окислительное обессеривание.....	28
4.1.1 Групповой состав серосодержащих соединений.....	30
4.2 Каталитическая гидроочистка и совмещение процессов	34
4.3 Разработка технологической схемы процесса окислительного обессеривания	37
4.3.1 Экспериментальное определение области оптимума.....	37
4.4 Технологическая схема окислительного обессеривания	38
4.5 Моделирование и оптимизация процесса окислительного обессеривания.....	39
4.6 Технологические расчеты процесса и основных аппаратов.....	44
4.6.1 Расчет горизонтального реактора обессеривания.....	46
4.6.1.1 Расчет первой секции.....	46
4.6.1.2 Расчет второй секции.....	50
4.6.1.3 Расчет третьей секции.....	52
4.6.1.4 Расчет четвертой секции.....	53
4.6.1.5 Расчет пятой секции.....	54

4.6.2	Материальный баланс реактора.....	55
4.6.3	Объем отстойной зоны реактора.....	56
4.6.4	Объем реактора.....	56
4.6.5	Тепловой баланс реактора.....	57
4.6.6	Расчет сырьевого насоса.....	57
4.7	Прочностной расчет.....	58
4.7.1	Расчет рубашки.....	58
4.7.2	Расчет толщины обечаек.....	58
4.7.3	Расчет толщины днища.....	59
4.7.4	Расчет изоляции аппарата.....	59
4.7.5	Подбор штуцеров.....	60
4.7.6	Расчет размеров опоры аппарата.....	60
4.8	Автоматизация и управление процессом.....	61
5	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	63
5.1	Потенциальные потребители результатов исследования.....	64
5.2	Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	66
5.3	SWOT-анализ.....	68
5.4	Цели и результат проекта.....	72
5.5	Организационная структура проекта.....	73
5.6	Бюджет научного исследования.....	76
5.6.1	Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты.....	77
5.6.2	Специальное оборудование для научных работ.....	77
5.6.3	Основная заработная плата.....	78
5.6.4	Отчисления на социальные нужды.....	79
5.6.5	Накладные расходы.....	80
5.7	Реестр рисков проекта.....	81
5.8	Оценка сравнительной эффективности исследования.....	82

6 Социальная ответственность.....	85
Введение.....	85
6.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	85
6.2 Производственная безопасность.....	88
6.2.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования.....	88
6.3 Отклонение показателей микроклимата в помещении.....	90
6.4 Повышенный уровень шума.....	91
6.5 Повышенный уровень вибрации.....	92
6.6 Недостаточная освещенность рабочей зоны.....	92
6.7 Выявление опасных факторов в научно-исследовательской лаборатории (при разработке и эксплуатации научного исследования).....	93
6.7.1 Пожарная безопасность.....	93
6.7.2 Термические опасности.....	96
6.7.3 Электробезопасность	96
6.8 Требования к обеспечению взрывобезопасности технических процессов.....	98
6.9 Экологическая безопасность.....	100
6.10 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	100
Заключение	102
Список публикаций студента.....	104
Список литературы.....	108

Введение

Дизельное топливо – один из самых востребованных нефтепродуктов на мировом рынке; по прогнозам ОПЕК, доля транспортных средств, которые используют дизельный двигатель, достигнет 45 % к 2021 году. Производство его растет, на территории России с 2010 по 2017 год количество потребляемого дизельного топлива достигло 76,831 млн.т [1]. Спрос на дизельное топливо особенно высок на европейском и азиатском рынках. Рост экспорта в эти страны сдерживает несоответствие качества дизельного топлива экологическим требованиям, предъявляемым на этих территориях.

Содержание ароматических углеводородов в дизельном топливе жестко контролируется, так как именно эта группа соединений ответственна за большую часть несгорающих и твердых частиц в отработавших газах дизельных двигателей [2, 3]. Особое внимание уделяют содержанию полициклических углеводородов, так как они оказывают токсическое воздействие. Содержание серы и азота, как нежелательных компонентов, регламентируется ТР ТС 013/2011 от 18.10.2011 №826.

Содержание СС в дизельной фракции составляет от 0.02 до 2.00 %мас. Существует условное деление на активные и неактивные соединения. К активным сернистым соединениям относятся свободная сера, меркаптаны и сероводород, которые вызывают коррозию при контакте с металлом. Их наличие в нефтепродуктах не допустимо. Неактивные соединения представлены сульфидами, дисульфидами, тиофеном и их производными и составляют 70-80 % от общей массы соединений серы. Установлено, что любые сернистые соединения в дизельном топливе при попадании в ДВС становятся активными и, как следствие, вызывают коррозию цилиндропоршневой группы [4]. СС отравляют катализаторы в процессе переработки дизельного топлива, переходят в сернистый ангидрид при окислении дизельного топлива и отравляют окружающую среду.

Кроме СС дизельная фракция содержит соединения азота, представленные производными хинолина, индола, пиридина и карбазола [5]. Данная группа соединений оказывает отравляющее воздействие на катализаторы ГО топлива [6]. Содержание азота в дизельной фракции составляет от 0.01-0.03% мас.

Для достижения содержания серы менее 10 ppm требуется реконструкция традиционного процесса ГО, которая позволит повысить степень конверсии СС. Для этого нужно увеличение время контакта и расхода водорода, использование дорогостоящих катализаторов [2]. Потребление водорода увеличивается с «утяжелением» прямогонных дизельных фракций. Отработанный катализатор ГО представляет собой твердые отходы при утилизации которых происходят выбросы углекислого газа. Перечисленные факторы подтверждают необходимость разработки более стабильной технологии облагораживания дизельного топлива, способной повысить эффективность ГО [7].

Перспективной технологией, позволяющей снизить стоимость производства дизельного топлива с низким содержанием СС, является процесс ОО. Экономическая целесообразность его применения зависит от состава сырья и параметров проведения процесса [8]. Технология ОО является альтернативой традиционной технологии гидродесульфурзации и предполагает отказ от водорода и снижение капитальных затрат. При проведении данного процесса с относительной легкостью происходит разделение углеводородной части и продуктов окисления СС. Высокий потенциал метода связан с высоким уровнем десульфурзации и экономически ценными образующимися сульфоксидами и сульфонами. Наиболее популярным окислительным агентом является пероксид водорода, он является дешевым, экологичным и коммерчески доступным.

Достоинством процесса ОО перекисью водорода и муравьиной кислотой по сравнению с каталитической ГО в том, что трудно десульфлируемые производные дибензтиофена легко окисляются при давлении 101,3 кПа и

температуре не выше 100 °С до образования продуктов окисления, которые легко отделяются от дизельной фракции экстракцией или адсорбцией.

В большинстве работ по ОО представлены результаты окисления модельных смесей с использованием различных окислительных агентов, что не позволяет полноценно исследовать изменение группового и компонентного состава дизельной фракции [9-16].

Актуальной является задача исследования процесса ОО для дизельных фракций различного происхождения, а том числе в сочетании с ГО с целью повышения эффективности обессеривания.

Постановка цели и задач исследования

Цель данной работы: разработка и анализ эффективности совмещения технологий обессеривания дизельной фракции. Для достижения цели необходимо выполнить экспериментальные исследования, в т.ч. и по совмещению процессов, разработать математическую модель процесса, технологическую схему и рассчитать конструктивные параметры реактора.

Объектом исследования служили дизельные фракции различного происхождения с различным общим содержанием серы и групповым составом СС.

Методы исследования: анализ общего содержания серы осуществлялся при помощи спектрофотометра СПЕКТРОСКАН-S, групповой состав дизельной фракции определялся колоночной хроматографией, групповой состав сернистых групп дизельной фракции ГЖХ (детектор ПФД), содержание азота элементным анализатором Vario EL Cube. Программная реализация разработанной математической модели процесса выполнена на Pascal ABC.

Научная новизна работы:

1) Экспериментально установлены закономерности окисления различных групп сернистых соединений и рассчитаны эффективные константы скоростей окисления, выполнен поиск оптимальной области.

2) Предложена технологическая схема блока, как инновационного способа получения низкосернистого дизельного топлива;

3) Разработана математическая модель процесса.

Практическая значимость:

Предлагаемые нами технологии позволят получать дизельное топливо с содержанием серы менее 10 ppm.

Реализация и апробация работы:

По данной работе опубликовано 14 работ, она была доложена на 9 конференциях, 6 из которых были отмечены дипломами.

1 Современные процессы и технологические схемы удаления серы из нефтяных фракций

Компания Phillips Petroleum (в н.в. Conoco-phillips) разработала технологию, получившую название S-Zorb SRT для глубокой десульфурации дизельного топлива методом реактивной адсорбции (рис.1.1). В этом процессе поток дизеля контактирует с твердым проприетарным сорбентом в реакторе с жидким слоем в присутствии водорода и в зависимости от исходного сырья, режим работы процесса может варьироваться в диапазоне: давление 275-500 бар; температура около 371-427 °С, H_2S не выделяется.

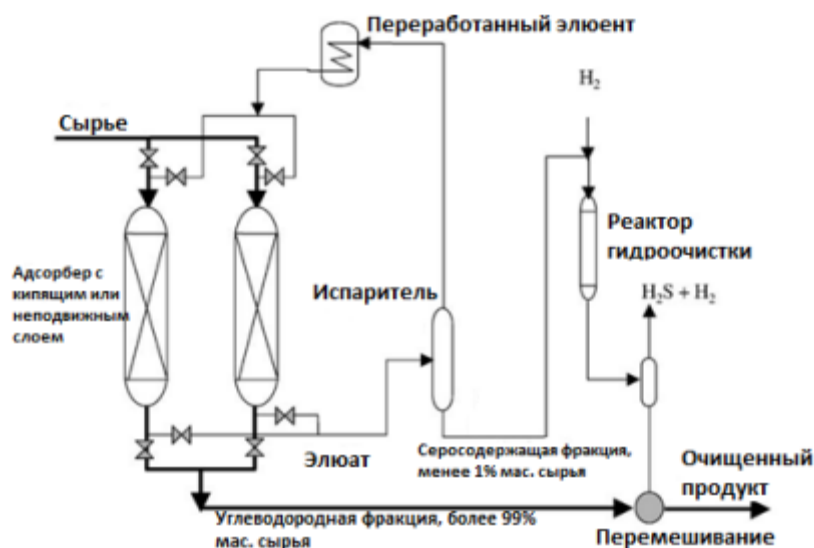


Рисунок 1.1 – Технологическая схема адсорбционной очистки топлив

Сера удерживается на адсорбенте, в то время как углеводороды десорбируются. Загруженный серой сорбент регенерируется в отдельном регенерационном сосуде и повторно используется. Процесс хорошо реагирует на изменения серы по фракциям. Критические свойства дизельного топлива остаются неизменными. Из-за очень низкого потребления водорода, процесс потенциально производит относительно низкое содержание CO_2 и отсутствуют выбросы от нефтеперерабатывающего завода. Сера обычно уменьшается примерно до 5ppm из исходного сырья серы 500 ppm. Из исходного сырья также частично удаляются азотсодержащие соединения.

Главной особенностью S Zorb является адсорбент, в составе которого содержатся оксиды цинка, алюминия, кремния и импрегнированные водным раствором соли никеля [17,18].

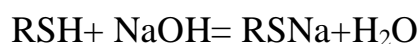
Предполагается, что данная технология позволит минимизировать капитальные и эксплуатационные затраты при одновременном достижении целевого качества продукции.

К недостаткам адсорбционного метода очистки углеводородов от сернистых соединений относятся большой расход горячего (300-400⁰C), сухого, бессернистого газа на регенерацию, который в зависимости от условий, составляет 5-20% от количества газа, поступающего на очистку.

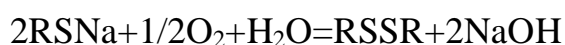
Процесс демеркаптанизации при очистке нефти позволяет понизить коррозионную активность сырья в 2 раза и получать сжиженные углеводородные газы без последующей очистки от серосодержащих соединений. Окислительная демеркаптанизация является основой для разработанной и распространённой технологии «MEROX» компанией «Universal Oil Products» (рис.1.2). Его применяют для абсорбционно-каталитического удаления меркаптанов в сжиженных газах и бензинах. Самый распространенный катализатор, обладающий необходимой активностью—фталоцианин кобальта в растворе щелочи или нанесенный на твердые носители.

Процесс окислительной демеркаптанизации сырья осуществляется в три стадии [19]:

1. Экстракция низкомолекулярных меркаптанов раствором щелочи:



2. Превращение меркаптидов натрия в дисульфиды каталитическим окислением кислорода воздуха:



3. Перевод неэкстрагированных щелочью высокомолекулярных меркаптанов сырья в менее активные дисульфиды каталитическим окислением кислородом воздуха:

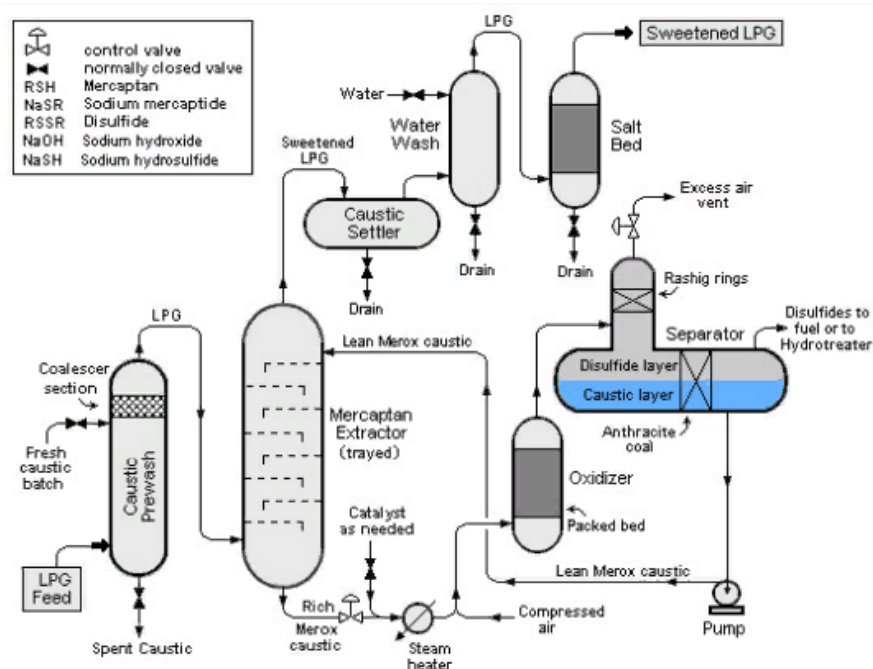
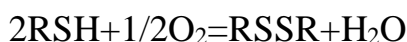


Рисунок 1.2 – Технологическая схема процесса «MEROX»

Суть данного изобретения это удаление меркаптанов из керосиновой фракции путем контактирования сырья и водорода в зоне предварительно подготовленного катализатора.

Условия ведения процесса:

- Температура в зоне реакции - 220-230°C.
- Объемная скорость подачи сырья - 5-7 час⁻¹.
- Кратность водород/сырье - (30-50):1 нм³/м³.
- Давление в аппарате - 0,4-0,5 МПа.

Сырье подают в верхнюю часть реактора на слой катализатора, направление потока сырья - вниз; ВСГ подают в среднюю часть реактора под слой катализатора снизу вверх - противотоком по отношению к сырью. Керосин, двигаясь навстречу потоку ВСГ, смешиваясь с ним, подвергается демеркаптанизации в зоне катализатора. Сероводород, образующийся в

результате реакции, и отходящие газы отводятся из зоны реакции через газоотводное устройство. Керосин, подвергнутый демеркаптанизации, стекает вниз колонны, попадая в «зону стабилизации», где расположены контактные устройства, ниже которых подается тепло (посредством горячей струи) для поддержания температуры внизу зоны стабилизации 230-250°C. В этой зоне происходит удаление растворенных легких углеводородов. Процесс реализуется в отдельной колонне. Керосин, очищенный от меркаптанов, подается с низа аппарата после охлаждения в товарный парк.

Данный способ обладает высокой селективностью. Степень конверсии меркаптановых соединений из керосина в предлагаемом способе составляет 94-95%, при этом, общее содержание серы остается прежним. Обессеренное топливо обладает высокой термоокислительной стабильностью и смазывающей способностью, данное обстоятельство позволяет обойтись без использования дорогостоящих присадок при получении реактивного топлива, что значительно экономит средства.

В 2017 году специалистами компании ГорМаш разработана промышленная технология обессеривания дизельного топлива и бензина [20]. Первая установка запущена в эксплуатацию в 2018 году. В основе технологии десульфуризации СС в углеводородах лежит процесс фильтрации на молекулярных ситах. В качестве молекулярных сит используются пористые алюмокремневые соединения на которые наносят различные металлы. В зависимости от того какой это металл и в каком количестве нанесен, молекулярные сита становятся способны прикреплять к себе определенные виды углеводородов, содержащие серу. При нанесении нескольких различных металлов в определенных пропорциях, создаются фильтры, способные эффективно обессеривать тот или иной конкретный продукт.

Такая технология хорошо работает при удалении серы из светлых нефтепродуктов и в результате можно получить бензин и дизельное топливо с содержанием серы не выше 10 ppm. Мазут, нефтяные остатки и другие тяжелые продукты таким способом обессериваются недостаточно.

Промышленные фильтры из молекулярных сит с нанесенными металлами по своим характеристикам делятся на «грубые» фильтры и «тонкие» фильтры.

Грубые фильтры обладают большой сероемкостью, то есть способны задержать большое количество сернистых углеводородов, прежде чем полностью забьются и будут подвергнуты регенерации. Тонкие фильтры понижают содержание серы до 10 ppm и ниже, но обладают относительно невысокой сероемкостью. Из-за этого блок сероочистки состоит из сочетания грубого и тонкого фильтров (рис.1.3).

Сначала углеводороды, содержание серу, проходят через грубый фильтр, где содержание серы понижается до 20-30 ppm, затем через тонкий, где продукт очищается до класса ЕВРО-5. Данный метод обессеривания подходит для сырья с содержанием серы менее 450 ppm и является дорогостоящим.

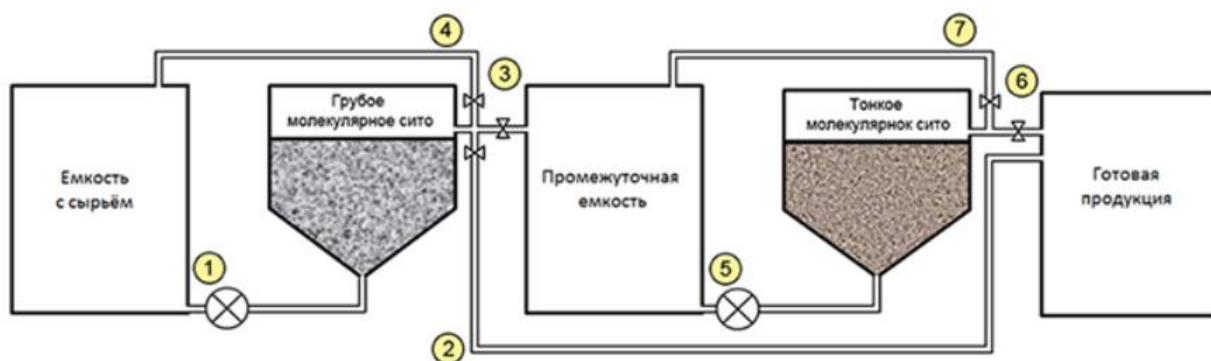


Рисунок 1.3- Технологическая схема процесса

2 Аналитический обзор

2.1 Теоретические основы десульфуризации

Содержание серы по фракциям изменяется в зависимости природы сырья и от типа соединений. Из литературных источников известно, что с увеличением температуры кипения содержание сернистых соединений увеличивается. В дизельном топливе серосодержащие соединения представлены сероводородом и сероорганическими соединениями (меркаптанами, сульфидами, дисульфидами, тиофенами и его бензопроизводными) [9].

Соединения серы, входящие в состав нефти и нефтепродуктов делят на 4 основные группы. В состав I группы входит сероводород и элементарную серу, которые обладают выраженными кислотными свойствами. II группа представлена насыщенными сернистыми соединениями, такими как меркаптаны (тиолы, тиоспирты), которые проявляют сильную коррозионную активность. III группа состоит из нейтральных термически малоустойчивых сульфидов и дисульфидов, которые при 130-160 °C они начинают распадаться с образованием сероводорода и меркаптанов. IV группа представлена термически стабильными циклическими соединениями - тиофенами, тиофенами и их производными, на долю которых приходится основное количество соединений серы в углеводородном сырье [21]. Соединения IV группы не вызывают коррозию, однако при сжигании моторного топлива вместе с полиароматическими углеводородами они усиливают нагарообразование, которое является причиной повышения концентрации оксидов азота и сажи в выхлопных газах, что совместно с выделением собственно оксидов серы, которые оказывают губительное воздействие на окружающую среду [4, 9].

К нежелательным компонентам топлив также относятся полиароматические соединения, которые усиливают нагарообразование и снижают цетановое число дизельных топлив. Поэтому

методы повышения качества топлива одновременно направлены на снижение концентраций сернистых соединений и полиароматических углеводородов [2, 3].

Десульфуризация топлива заключается в разрушении связи серы и углерода, удалении серы в свободном или связанном состоянии, и восстановлении органического углеводородного радикала до стабильного состояния и его возврат во фракцию, выкипающую до 350°C.

Реакционная способность соединений серы уменьшается от меркаптанов к диалкилдибензотиофенам. Это связано с тем, что соединения без сопряжения не поделённых электронных пар серы и π -электронов ароматического кольца имеют большую электронную плотность на атоме серы и поэтому более слабую связь углерод-сера [22].

В каждой дистиллятной фракции содержание разных групп серы различно. В дизельном топливе на долю производных тиофена приходится более 50% от всей суммы соединений серы, причем более 30% - на алкилбензотиофены. В процессе гидроочистки быстро гидрируются тиолы, сульфиды и дисульфиды. Гидрирование бензо- и дибензотиофена и их производных требует подбора особо селективных катализаторов и использования специальных условий [9].

2.2 Пути и методы совершенствования технологии обессеривания

На сегодняшний день существует много методов для понижения содержания серы в топливе: гидроочистка, демеркаптанизация, осаждение, биодесульфуризация, окислительное обессеривание и алкилирование. Классификации методов обессеривания, которая являлась бы универсальной, не существует. Это объясняется тем, что единственный хорошо освоенный промышленный метод - это процесс каталитической гидроочистки сернистых соединений углеводородной фракции. Но зачастую данный метод не позволяет получить топливо, соответствующее мировым экологическим

требованиям, а сложность технологических схем препятствует реализации процесса в труднодоступных районах добычи. Этот факт способствует разработке и появлению новых технологий в области обессеривания углеводородного топлива.

Основные способы сероочистки нефтепродуктов от серосодержащих соединений можно разделить на две основные группы: 1) связанные с разрушением сернистых соединений и удалением их из сырья (гидроочистка,); 2) связанные с выделением сероорганических соединений и одновременной очисткой сырья (экстракция, окисление).

Таблица 2.1-Выбор оптимального альтернативного метода сероочистки для топлива с разным содержанием серы [8, 22, 23]

Критерии	Гидроочистка однореакторная	Обессеривание перекисью водорода
Сырье	Любое содержание серы	С содержанием серы более 0,2%мас., предпочтительно тиофен и его гомологи
Температура	330-450 °С	До 80 °С
Давление, МПа	5-30	0,1
Остаточное содержание серы, ppm	300-500	240-500
Конверсия серы	75-92	92-96
Конверсия азота	-	33 %мас.
Окупаемость, лет	5,7	0,9
Время контакта, с	720-1800	1800-7200

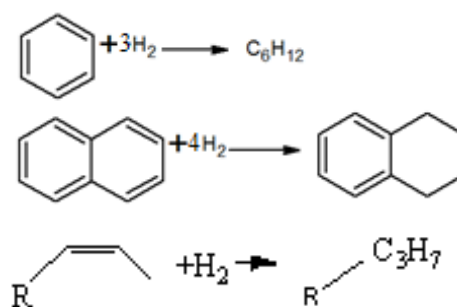
2.3 Каталитическая гидроочистка

Промышленный метод гидрообессеривания основан на разрушении сернистых соединений в среде водорода, на катализаторах с образованием

сероводорода. Условия проведения процесса и катализаторы, которые используются при гидроочистке, напрямую зависят от состава серосодержащих соединений и их количества в нефтепродуктах. Данный процесс проводят при температурах $300\text{ }^{\circ}\text{C} \div 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 1 - 7 МПа, степень обессеривания составляет 75 - 95 %мас. В качестве катализаторов используют окислы или сульфиды молибдена, кобальта, железа, никеля на окиси алюминия и др.

В сравнении с другими гидрогенизационными методами обессеривания процесс гидроочистки осуществляют в мягких условиях, поэтому превращение затрагивает, в основном, не углеводородные компоненты.

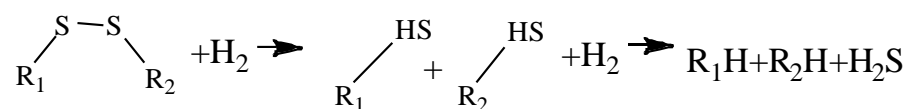
При проведении процесса протекают реакции гидрирования углеводородов:



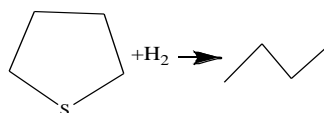
При $350\text{-}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и относительно низком парциальном давлении водорода наблюдается почти полное гидрирование непредельных углеводородов. Значительного гидрирования соединений с бензольным кольцом при использовании алюмокобальтмолибденового катализатора не происходит. Возможно протекание гидроизомеризации алканов.

Все серосодержащие соединения претерпевают гидрогенолиз до сероводорода и соответствующих углеводородов. Меркаптаны при гидрировании меркаптанов разрушаются по связи C-S. Сульфиды гидрируются через стадию образования меркаптанов.

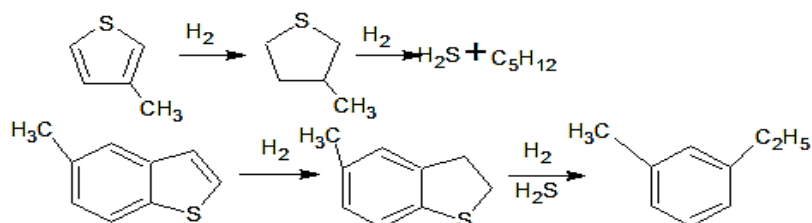
Дисульфиды легко подвергаются гидрированию и, аналогично сульфидам, процесс протекает через стадию образования меркаптанов с последующим выделением сероводорода и соответствующих алканов:



В циклических сульфидах, например тиофане, первоначально происходит раскрытие цикла, затем отщепление сероводорода и образование соответствующего углеводорода:

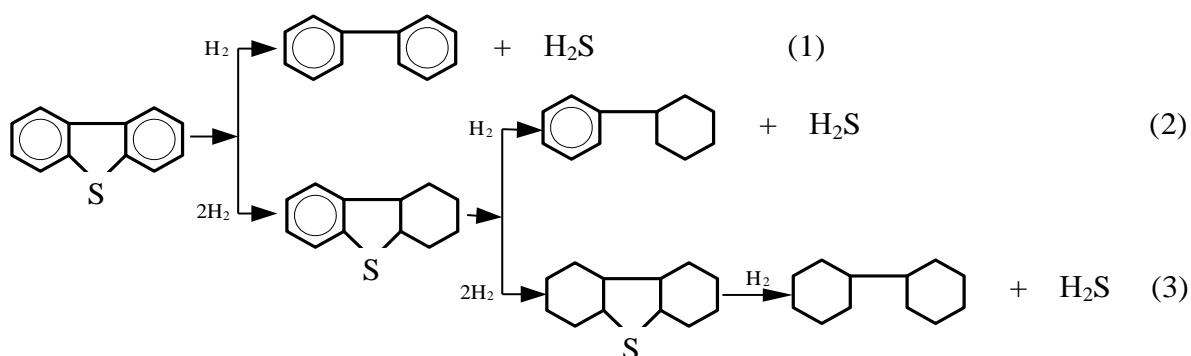


Бензотиофен и тиофен в первую очередь гидрируются до производных тетрагидротиофена, которые затем превращаются в соответствующие алканы и алкилпроизводные ароматических углеводородов:



Увеличить скорость превращения тиофена до бутана и сероводорода можно, повысив общее давление или молярное соотношение водород: сырьё. Если присутствует большое количество серосодержащих соединений в сырье, тепловыделение может быть достаточно велико. Также могут протекать деструктуризации соединений в ходе реакции крекинга углеводородов с образованием углеводородов меньшей молекулярной массой.

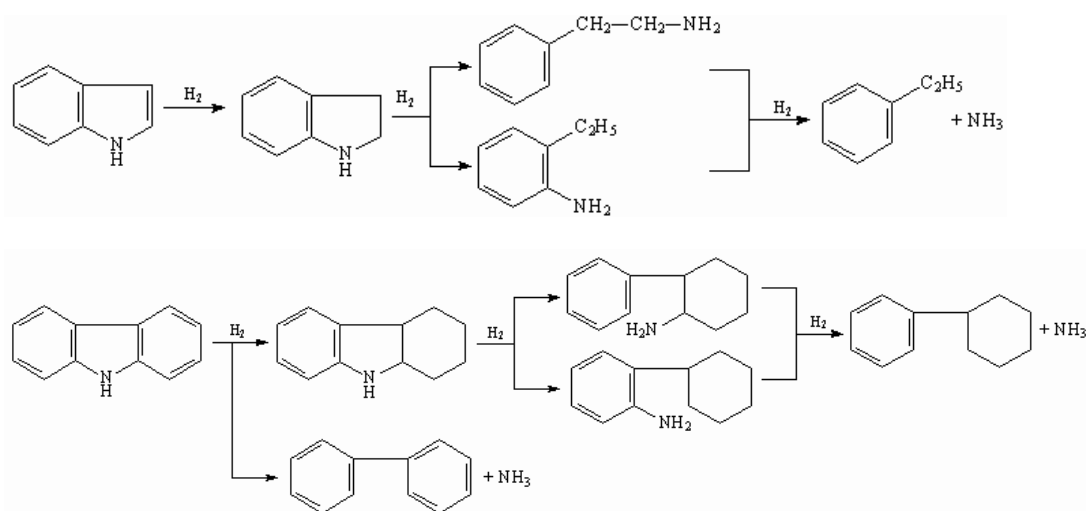
Гидрогенолиз дибензотиофена происходит по следующей схеме:



Реакции гидрогенолиза направлены также на снижение количества азотистых соединений в сырье. Процесс деазотирования протекает аналогично

процессу удаления серы. Соединения азота сосредоточены в высококипящих фракциях и представлены основными и нейтральными азотистыми соединениями. Наличие азотсодержащих соединений тормозит процесс десульфурзации. Для их конверсии необходимо использовать более жесткие условия и специальные катализаторы.

В качестве примера можно рассмотреть реакции разложения для индола и карбазола:



Принято считать, что в любой установке гидрообессеривания параллельно протекает процесс деазотирования углеводородного сырья.

После гидроочистки остаются устойчивые сероорганические соединения, их количество составляет более 0,1 % мас., эти сернистые соединения являются замещенными алкилдибензотиофенам. Из литературы известно, что скорость гидрирования таких соединений до дигидротиофеновых производных мала, промежуточные соединения являются неустойчивыми, они легко участвуют в реакции гидрирования II стадии в тетрагидро- и гексагидротиофеновые соединения или десульфируются с получением производных бифенила. Для их удаления требуются жесткие условия, но такие условия могут привести к разложению углеводородной части и снижению ее качества [24].

При проведении процесса каталитической гидродесульфурзации на НПЗ используют сульфидированные алюмокобальтмолибденовые или

алюмоникельмолибденовые катализаторы, которые легко гидрируют меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены и бензотиофены, поэтому дистиллятные фракции, имеющие соединения серы только этих типов, могут быть глубоко очищены от них, но тиофены и бензотиофены расщепляются труднее. Алкилзамещенные дибензотиофены конденсированные полиядерные сероароматические соединения поддаются значительно труднее гидрированию, их превращения при гидроочистке недостаточно глубоки и слабо изучены [25].

Каталитическая гидроочистка – дорогой процесс, с учетом ухудшения качества сырья, поступающего на гидроочистку, вынужденной мерой является увеличение соотношения ВСГ к сырью, высокое давление и температура, использование высококачественного оборудования и катализаторов, поэтому проходит активная разработка новых рецептур катализаторов [26,27]. Ведутся исследования по поиску новых методов десульфуризации и способов снижения себестоимости процесса гидроочистки.

2.4 Окислительная десульфуризация

Окисление дизельной фракции как процесс десульфуризации известен давно, это связано с легкостью разделения углеводородов и кислородсодержащих продуктов окисления серосодержащих соединений. Использование окислительного обессеривания перспективно из-за отсутствия необходимости использовать в качестве реагента дорогой водород и специальные катализаторы, оборудование, которое способно работать под давлением до 350 атм., а также возможностью практического использования продуктов окисления сернистых соединений, представленными сульфоксидами и сульфонами.

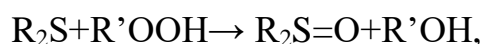
Для того, чтобы понизить содержание серы от 300—500 ppm до требуемого уровня в 10—50 ppm, необходимо удалять из дизельного топлива сероорганические соединения типа бензотиофен и дибензотиофен, а также их

алкильные производные [21, 28]. Чем выше температуры кипения тиофена, тем сложнее это соединение гидрируется в ходе гидроочистки.

Соединения серы нефтяных дистиллятов окисляют растворами азотной и серной кислот, озоном, кислородом, перекисью водорода, органическими перекисями, что показано в многочисленных обзорных работах, например в [29]. Для извлечения продуктов окислительного обессеривания из реакционной массы используют окись алюминия или различные марки силикагеля.

Исследования показали, что окислительные потенциалы сульфидов значительно ниже окислительных потенциалов ароматических углеводородов и тиофена, поэтому скорость окисления сульфидов выше, чем ароматических углеводородов и производных тиофена. Посредством экстракции избирательными растворителями получают концентрат сульфидов непосредственно в нефтяной фракции.

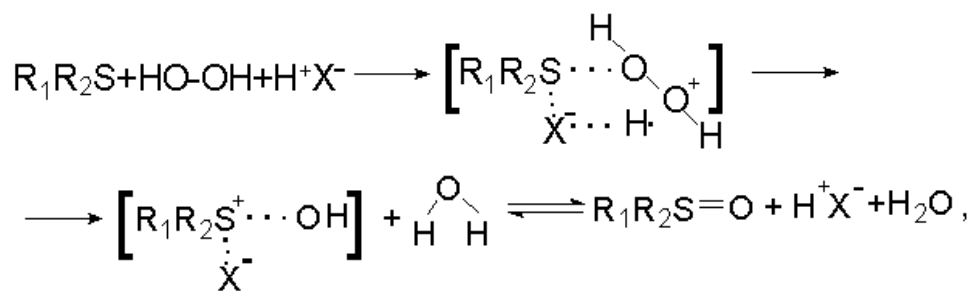
Суммарное уравнение реакции окисления сульфидов органическими кислотами выглядит так:



где $R'OOH$ – окислитель (надкислота, пероксид водорода или гидропероксид).

В процессе окислительного обессеривания участвуют II основные группы ароматических соединений: I группа - это соединения серы, которые окисляются по механизму гетеролитического электрофильного замещения; II группа - это ароматический ряд углеводородов, которые окисляются по механизму электрофильного присоединения.

При протекании процесса окислительной десульфурзации соединения серы в дизельном топливе образуют с окислительной смесью переходные комплексы. В литературе на основании исследований авторами был предложен следующий механизм окисления [22]:



где H^+X^- - кислота.

Схема окисления гидроперекисями в присутствии твердого катализатора представлена на рис. 1.

Десульфуризация дизельного топлива проводится также на гетерогенных катализаторах. В качестве катализатора используют оксиды вольфрама и циркония WO_x/ZrO_2 . В исследовании [29] в качестве экстрагентов были выбраны: γ -бутиролактон, ДМФА, 2-этоксиэтанол или ацетонитрил, при температуре 333 К и атмосферном давлении. В результате действия катализаторов молибден/оксид алюминия содержание соединений серы снижается с 350 до 10 ppm [30].

Сульфоксиды и сульфоны обладают 2 свойствами, отличающимися от исходных соединений серы, и облегчают десульфуризацию. Во-первых, они более полярны, что повышает селективность экстракции полярными растворителями, несмотря на то что данное свойство не снижает потери растворителя и затраты на его регенерацию. Во-вторых, связь углерода-серы становится менее прочной при окислении атома серы, поэтому ее легче удалить при воздействии температуры.

Одним из основных преимуществ пероксида водорода является его распространенность, доступность. По полученным результатам было установлено обессеривание на более, чем 90 отн. %мас. Общим недостатком всех способов ведения метода окислительного обессеривания является потребность в большом количестве окислителя.

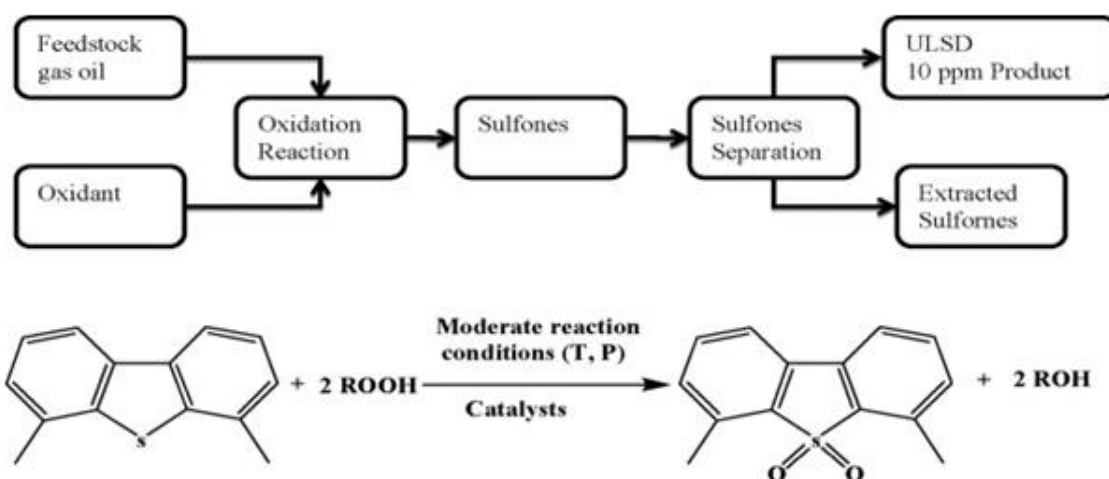


Рисунок 2.1 – Принципиальная технологическая схема и реакция окисления 4,6-ДМДБТ гидроперекисями в мягких условиях в присутствии твердого катализатора

Процесс окислительного обессеривания изучен достаточно полно, но в настоящее время в промышленности не применяется. Мы предполагаем, что внедрение данного процесса, в качестве предварительной стадии процесса гидроочистки, позволит проводить процесс обессеривания более эффективно и экономически выгоднее.

2 Объект и методы исследования

Исследования изменения содержания серы в ходе процессов гидроочистки и окислительного обессеривания смесью перекиси водорода и муравьиной кислоты были проведены на прямогонных дизельных фракциях, значительно различающихся по количеству общей серы и составу серосодержащих соединений.

Групповой углеводородный устанавливали с помощью жидкостно-адсорбционной хроматографии на активированном оксиде алюминия II степени активности по Брокману (аттестованная методика СТП СЖШИ 1216-2006 ИХН СО РАН). Хроматографическая колонка заполнялась сорбентом «мокрым» способом, для снятия теплоты смачивания сорбента и уменьшения каналообразования, в соотношении образец:сорбент 1:80 по массе. Навеску образца смешивали с гексаном и равномерно распределяли по всей поверхности сорбента. Затем выделяли фракции насыщенных, моно- и биароматических углеводородов н-гексаном, триароматических УВ элюировали смесью гексан+бензол (3:1 по объему) или – смесью спирт :бензол (1:1 по объему). Контроль за разделением углеводородов различных классов осуществляли с помощью формалитовой реакции. Содержание групп сернистых соединений определяли методом ГЖХ.

Анализы по определению физико-химических характеристик исследуемых образцов выполнены в лаборатории природных энергоносителей Томского политехнического университета. Были определены такие характеристики топлива, как плотность (ГОСТ 3900-85), содержание серы (ГОСТ Р 51947-2002) и фракционный состав (ГОСТ 2177-99).

3.1 Установка и параметры ОО

Окисление сырья проводилось смесью муравьиной кислоты (80% масс.) и перекиси водорода (30% масс.) в мольном соотношении 4/3 по методике, описанной в работе [31]. Полнота и скорость окисления соединений серы в

полученной гетерогенной системе зависит от степени ее гомогенизации. Исходную фракцию, смешанную с окислителем, помещали в термостатируемый реактор, оснащенный мешалкой, для гомогенизации смеси (рисунок 3.1). Необходимую температуру в реакторе поддерживали с помощью водяной бани, подключенной к термостату. Выход продуктов окисления составил 95-97% масс. Параметры процесса окисления представлены ниже в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Параметры процесса окисления

Параметр	Значение
Мольное соотношение $S_{\text{общ}}:\text{H}_2\text{O}_2$	1:15
Мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCOOH}$	3:4
Температура, °С	35-70
Время проведения окисления, ч	0,5-8
Скорость вращения мешалки в реакторе, об/мин	2100
Масса фракции для анализа, г	10

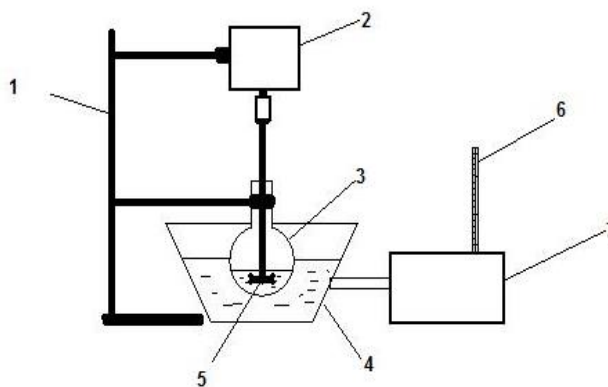


Рисунок 3.1– Принципиальная схема термостатируемого реактора
 1 – штатив, 2 – перемешивающее устройство с регулятором скорости, 3 – реактор, 4 – водяная баня, 5 – мешалка, 6 – термометр, 7 – термостат

После проведения окисления образцы подвергали адсорбционной очистке, которая проводилась на стеклянной колонке при комнатной температуре. В качестве адсорбента использовали силикагель марки АСКГ, предварительно высушенный при 190 °С в течение 3600 минут. Колонку

набивали “мокрым” способом. Соотношение образец: сорбент составляло 3:1. Остатки образца смывались с силикагеля различными растворителями (гексан, смесь гексан-бензол (3:1 по объему), бензол, смесь бензол-спирт (1:1 по объему)), которые затем отгонялись на вакуумном испарителе.

3.2 Установка и параметры каталитической гидроочистки

Гидроочистка проводилась на лабораторной каталитической установке в условиях повышенного давления для исходных фракций и фракций, которые подверглись окислительному обессериванию, при условиях, близких к промышленным условиям процесса. Перед началом катализатор подвергали сульфидированию в реакторе, применяя для этого прямогонную дизельную фракцию, содержащую 0,814 % сульфидной серы.

В реактор сверху подавали сырье и водород жидкостным дозировочным насосом; подачу водорода регулировали автоматическим дозатором. Обогрев реактора обеспечивается однозонной электрической печью, которая позволяет поддерживать температуру по слою катализатора с погрешностью ± 5 °С. Реактор объемом 10 см³, оснащен контролирующей термопарой для измерения температуры в слое катализатора. Продукты окисления поступали в прямоточный холодильник. В сепараторе высокого давления жидкие продукты окисления собирались на анализ путем слива в приемник для разделения продуктов. Газообразные продукты отводились через боковой штуцер в вытяжную вентиляцию и в атмосферу. Условия проведения процесса гидроочистки: отношение Н₂:сырьё = 300:1 и скорость подачи водорода 15 мл/мин.

3 Экспериментальная часть

4.1 Окислительное обессеривание

Образцы дизельной фракции окислялись с последующей адсорбционной очисткой. При этом полярные соединения достаточно прочно удерживались на поверхности адсорбента. Далее проводился процесс гидроочистки для исходных образцов и образцов после процесса окислительного обессеривания.

Характеристики исследуемых образцов приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Исходная характеристика дизельного топлива

Наименования показателя	Образец №1	Образец №2	Образец №3
Плотность (ГОСТ 3900-85) при 20 °С, кг/м ³	900,4	833,7	828,7
Содержание общей серы (ГОСТ Р 41859-2002), % масс.	1,730	0,243	0,074
Фракционный состав (ГОСТ 2177-99)	н.к.-186 °С	н.к. -142 °С	н.к.-160 °С
		при температуре 250 °С-51% (по объему)	при температуре 250 °С -38,5 % (по объему)
		при температуре 336 °С-85 % (по объему)	при температуре 350 °С-89 % (по объему),

Для образца №1 окисление в течении 1800 с с последующей адсорбционной очисткой приводит к удалению до 75% отн. Серы при 35°С. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса окисления позволяет

удалить еще более 12% серы (рис.4.1). Извлечение серы из образца за 4 часа составляет 88,4%, а за 8 часов – 92%.

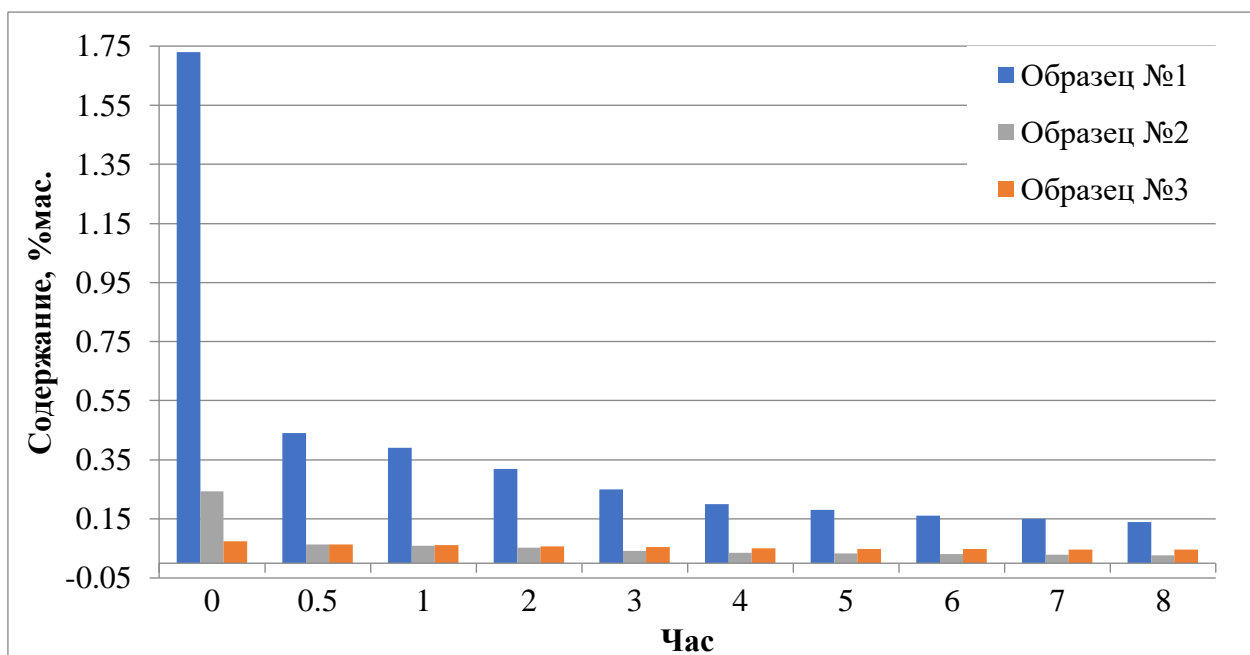


Рисунок 4.1- Изменение содержания серы общей в зависимости от времени окисления

Для образца №2 окисление в течение 0,5 часов позволяет произвести удаление 74,1 % мас. серы. Степень конверсии в период от 0 до 4 часов серы составляет 85,6 % мас., а в период от 4 до 8 часов удаляется всего 3,3 % мас. В связи с этим, мы считаем, что оптимальным временем проведения процесса является 4 часа. Для образца №3 не наблюдается такого резкого снижения содержания серы, как для образцов № 1 и № 2, это связано с количеством полициклических ароматических сернистых соединений, которые представлены в большинстве алкилзамещенными (что показывает ГЖХ, рис.4.1) соединениями.

Как известно из литературных данных, сложнее извлекаются алкилзамещенные пространственно закрытые бензо- и дибензотиофены (стерические препятствия в виде алкильных заместителей к реакционному центру молекулы).

При проведении 8-часового окисления данного образца степень конверсии сернистых соединений составляет 37,8% мас. Проведение

окислительного обессеривания в течение 0,5 часов приводит к снижению содержания общей серы на 13,5% мас., а в течение 4 часов на 31,1% (рис.4.1).

4.1.1 Групповой состав серосодержащих соединений

Групповой состав серосодержащих соединений был определен с помощью детектора ПФД. По хроматограммам были рассчитаны количества групп серосодержащих соединений, являющихся маркерами дизельного топлива. Образцы содержат дибензотиофен и его гомологи, а также широкий набор гомологов бензотиофена и отсутствие бензотиофена.

Согласно данным ГЖХ, большая часть серы представлена тиофеновыми соединениями, при этом содержание гомологов бензотиофенов больше, чем количество гомологов дибензотиофенов.

На рис. 4.2-4.4 представлены графики изменения содержания различных групп сернистых групп, где C_1 , C_2 , C_3 и C_4 -количество метильных групп, связанных с основным соединением, в зависимости от времени окисления. Для образца № 1 и № 2 тенденция изменения подобна, видно, что за 30 минут проведения окисления происходит резкое уменьшение содержания практически всех групп сернистых соединений. Для образца № 3 наблюдаются более пологие линии снижения содержания серы с течением времени окисления, это связано с высоким содержанием алкилзамещенных бензо- и дибензотиофенов.

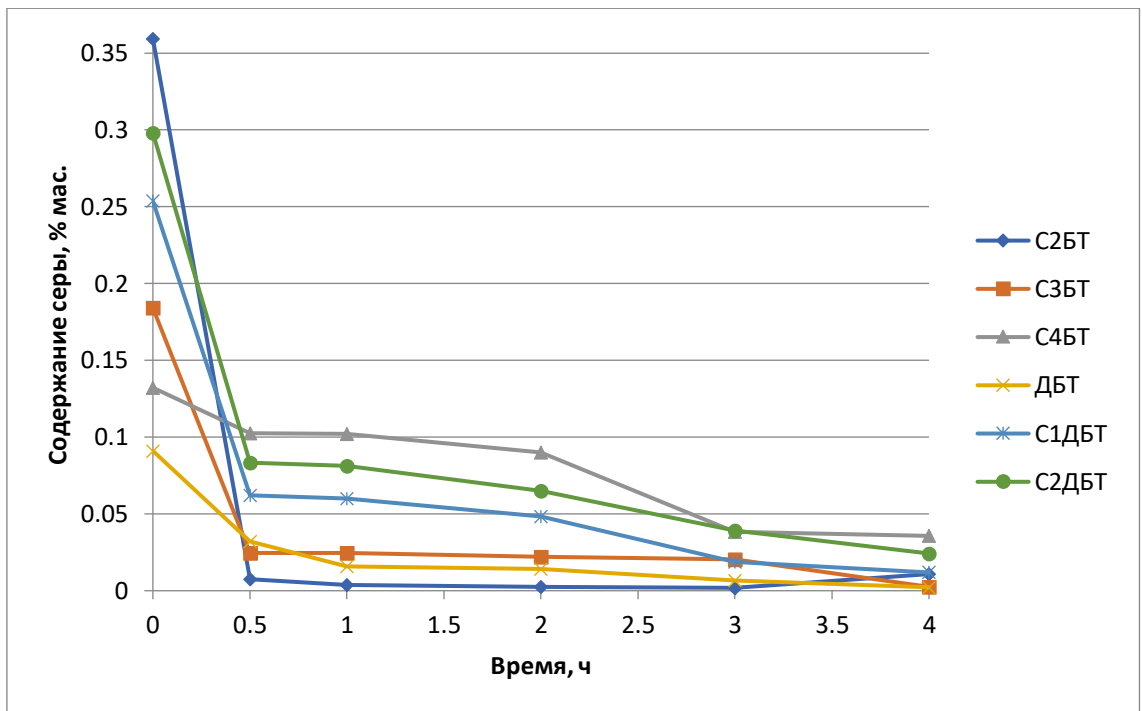


Рисунок 4.2 – Изменение содержания сернистых групп в зависимости от времени окисления образца с содержанием серы 1,730 % мас.

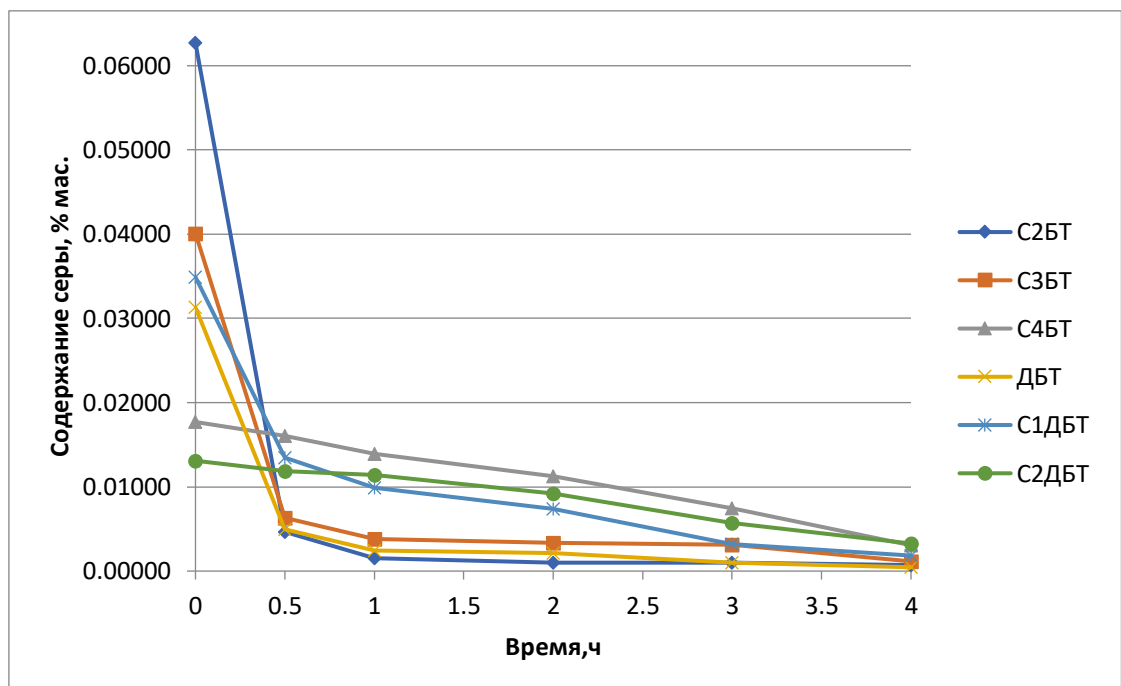


Рисунок 4.3 – Изменение содержания сернистых групп в зависимости от времени окисления образца с содержанием серы 0,243 % мас.

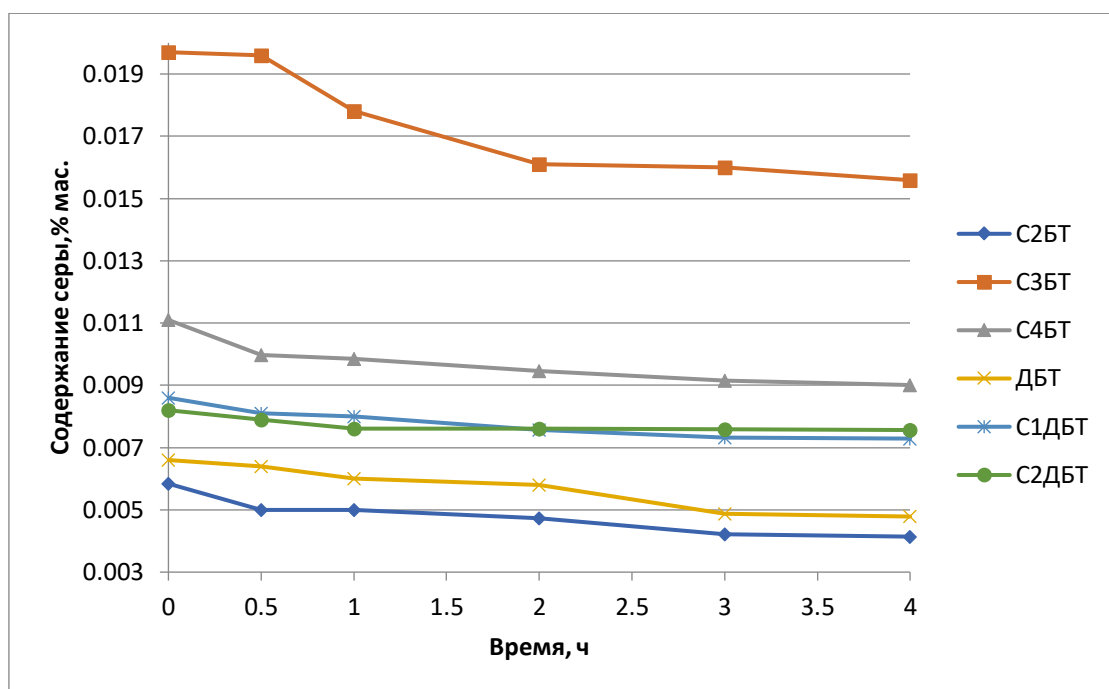


Рисунок 4.4 – Изменение содержания сернистых групп в зависимости от времени окисления образца с содержанием серы 0,074 % мас.

В данной работе из-за активного перемешивания окислительной смеси с дизельным топливом в реакторе диффузионная стадия не является лимитирующей, площадь поверхности раздела фаз изменяется в процессе окисления незначительно, поэтому можно экспериментально получить кинетические уравнения 1 порядка, удовлетворительно описывающие протекание гетерогенных реакций:

$$\omega = k_{эф}[C_S],$$

где C_S – концентрация определенного типа соединений серы.

Поскольку концентрация ОС бралась в избытке, под $k_{эф}$ подразумевается так называемая эффективная константа скорости, в которую кроме самой константы скорости входят и концентрации окислителя. Так же важно отметить, что реакция окисления СС является реакцией псевдопервого порядка, так как окислительная смесь была в большом избытке.

Далее по уравнению были рассчитаны эффективные константы скоростей:

$$k_{\text{эф}} = \frac{1}{T} \ln\left(\frac{C_{S_0}}{C_S}\right)$$

В результате проведенных расчетов были установлены значения эффективных констант скоростей для реакций окисления сернистых групп смесью пероксида водорода с муравьиной кислотой (табл. 4.2) для использования в качестве первого приближения для построения

Таблица 4.2 - Изменение эффективных констант скоростей сернистых групп соединений

Реакция	Кэфф ДЛЯ образца №1, с ⁻¹	Кэфф ДЛЯ образца №2, с ⁻¹	Кэфф ДЛЯ образца №3, с ⁻¹
$(\text{CH}_3)_{32} \text{C}_8 \text{H}_8 \text{S} \rightarrow (\text{CH}_3)_{32} \text{C}_8 \text{H}_8 \text{S}=\text{O}$	0,0113	0,0145	0,0011
$(\text{CH}_3)_{33} \text{C}_8 \text{H}_8 \text{S} \rightarrow (\text{CH}_3)_{33} \text{C}_8 \text{H}_8 \text{S}=\text{O}$	0,0153	0,0115	0,0008
$(\text{CH}_3)_{34} \text{C}_8 \text{H}_8 \text{S} \rightarrow (\text{CH}_3)_{34} \text{C}_8 \text{H}_8 \text{S}=\text{O}$	0,0043	0,0057	0,0007
$(\text{C}_6 \text{H}_4)_2 \text{S} \rightarrow (\text{C}_6 \text{H}_4)_2 \text{S}=\text{O}$	0,0120	0,0138	0,0010
$\text{CH}_3 (\text{C}_6 \text{H}_4)_2 \text{S} \rightarrow \text{CH}_3 (\text{C}_6 \text{H}_4)_2 \text{S}=\text{O}$	0,0100	0,0096	0,0005
$(\text{CH}_3)_{32} (\text{C}_6 \text{H}_4)_2 \text{S} \rightarrow (\text{CH}_3)_{32} (\text{C}_6 \text{H}_4)_2 \text{S}=\text{O}$	0,0084	0,0045	0,0003

В ходе проведения окислительного обессеривания содержание общего азота снижается. Результаты представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 - Изменение содержания общего азота в образцах дизельного топлива в процессе окислительного обессеривания

№ Образца	N _{общ} в исходном образце, %масс.	N _{общ} в образце после ОО, %масс.	N _{общ} в образце после ГО, %масс.	N _{общ} в образце после ОО+ГО, %масс.
№1	0,5427	0,3911	0,3996	0,2057
№2	0,5612	0,3908	0,2121	0,1798
№3	0,5525	0,4321	0,3746	0,2271

Наибольшее исходное содержание азота в образце №2, также степень конверсии азота в ходе окисления для этого образца выше. Она составляет в процессе окислительного обессеривания 30,4 % масс, при гидроочистке 62,2 % мас., при совмещении процессов 68,0 % мас. Для образцов №1 и №3 степень извлечения равна 27,9 % масс. и 21,8 % масс., соответственно, при окислительном обессеривании, при гидроочистке 26,4 % мас. и 62,1 % мас., при совмещении процессов 62,1 % мас. и 58,9 % мас.

4.2 Каталитическая гидроочистка и совмещение процессов

В связи с тем, что азот отравляет каталитические центры катализатора в ходе проведения процесса гидроочистки, снижение его содержания в предшествующих процессах положительно скажется на сроке службы катализатора.

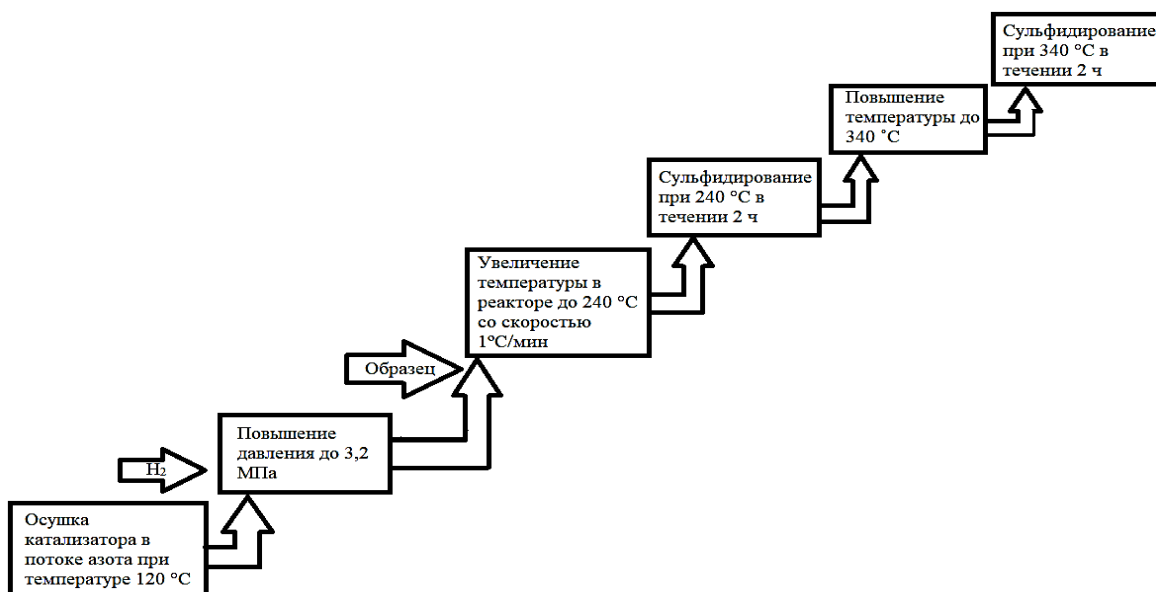


Рисунок 4.5- Сульфидирование катализатора гидроочистки

Сульфидированный катализатор обладает не только высокой активностью, меньшей склонностью к коксообразованию, но и вдвое большим межрегенерационным пробегом (рис.4.5) [32].

Результаты определения группового углеводородного состава представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 - Результаты определения группового состава дизельных фракций

Образец дизельного топлива	Полиароматические углеводороды
№1	10,60
№ 1 после окислительного обессеривания	9,60
№1 после гидроочистки	10,12
№1 после окислительного обессеривания и гидроочистки	9,46
№2	37,43
№ 2 после окислительного обессеривания	34,69
№2 после гидроочистки	30,67
№2 после окислительного обессеривания и гидроочистки	29,96
№3	31,85
№ 3 после окислительного обессеривания	30,98
№ 3 после гидроочистки	27,32
№ 3 после окислительного обессеривания и гидроочистки	27,29

Для всех образцов наблюдается тенденция увеличения количества насыщенных углеводородов и снижение общего количества ароматических углеводородов.

В процессе окислительного обессеривания происходят реакции деструктуризации полиароматических соединений и гидрирования углеводородов, в связи с этим возрастает количество насыщенных углеводородов.

Для всех образцов наблюдается тенденция увеличения содержания насыщенных углеводородов на 3-5 % масс. и снижения общего числа ароматических углеводородов. Для образца с содержанием серы 1,73 % масс.

количество насыщенных полиароматических соединений при проведении окислительного обессеривания снижается на 1% мас. При проведении гидроочистки содержание полиароматических соединений снижается на 0,48 % мас., а при совмещении процессов на 1,14 % мас. Для образца с содержанием общей серы 0,243 % масс. количество полиароматических соединений после окислительного обессеривания снижается на 2,74 % мас., при гидроочистке на 6,76 % мас, при совмещении на 7,47 % мас. Для образца с наименьшим содержанием серы наблюдается снижение содержания всех ароматических групп. Так количество полиароматических соединений после окислительного обессеривания понижается на 0,87 % мас., после гидроочистки на 4,53 % мас., после совмещения на 4,56 % мас.

Содержание серы после процесса обессеривания снижается более чем на 86% для образцов с наибольшим содержанием серы, для 3 образца степень снижения 31%, при проведении гидроочистки более чем на 71%, при совмещении процесса окислительного обессеривания с гидроочисткой более чем 87%. Наибольшая степень извлечения наблюдается для 1 образца (образца с наибольшим содержанием серы) и для всех трех образцов при совмещении процессов гидроочистки и окислительного обессеривания. Например, для 1 образца после окислительного обессеривания содержание серы снижается в 8,7 раза, после гидроочистки в 9 раз, при совмещении процессов в 23 раза. Изменение содержание серы отражено в таблице 4.5.

Таблица 4.5 - Содержание серы (% масс.)

№ Образца	Исходное содержание	Окислительное обессеривание	Гидроочистка	Окислительное обессеривание и гидроочистка
1	1,730	0,200	0,1932	0,0744
2	0,243	0,035	0,0701	0,0187
3	0,074	0,051	0,0127	0,0097

4.3 Разработка технологической схемы процесса окислительного обессеривания

4.3.1 Экспериментальное определение области оптимума

При определении оптимальных условий ведения процесса окислительного обессеривания были взяты за постоянные, такие показатели, как мольные отношения $S_{\text{общ}}:H_2O_2$ и $H_2O_2:HCOOH$. При поиске области оптимума процесса обессеривания экспериментально была исследована зависимость изменения степени конверсии серы от температура при постоянном времени ведения процесса (1800с) (рис.5.1).

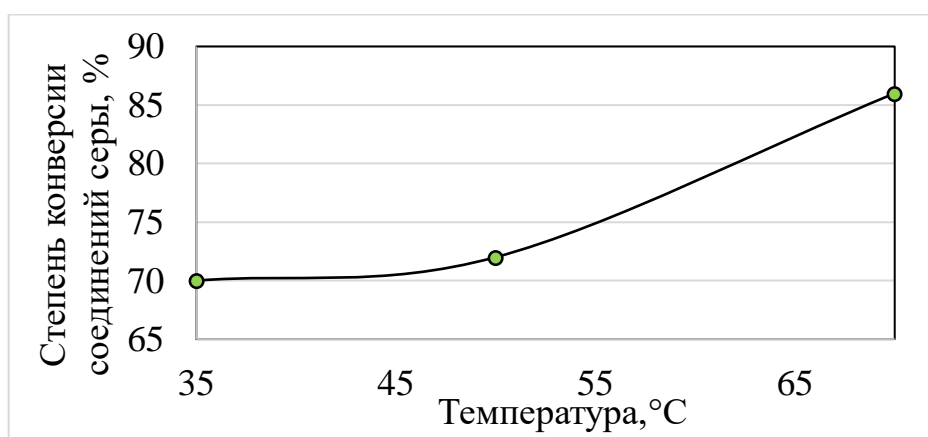


Рисунок 4.5 - Зависимость степени конверсии серы от температуры ведения процесса окислительного обессеривания

Таблица 4.6- Изменение группового состава дизельного топлива

Образец	Содержание, % мас.			
	Насыщенные УВ	Моноароматические УВ	Биароматические УВ	Полиароматические УВ
№1	84,94	1,28	3,18	10,60
№ 1 после ОО (4 ч, 35 °C)	87,94	1,05	1,41	9,60
№ 1 после ОО (0,5 ч, 70 °C)	94,98	0,67	1,64	2,71

Из рис. 4.5 можно судить о том, что скорость реакций окисления серы возрастает, сделано предположение о том, что изменяется групповой состав топлива. Выяснено, при увеличении температуры ведения процесса изменяется групповой состав, на примере образца №1 можно убедиться, что содержание полиароматических углеводородов снижается до 2,71 %мас., что соответствует требованиям по их содержанию в товарном дизельном топливе (табл.4.6).

4.4 Технологическая схема окислительного обессеривания

В связи с тем, что для достижения экологических норм стандарта Евро-6, где максимальное содержание серы составляет 10 ppm, необходимо облегчение фракционного состава дизельного топлива, вовлекаемого в процесс гидроочистки, либо использование негидрогенизационных процессов, одним из которых является окислительное обессеривание. Данный процесс не реализован в промышленности, но он позволит эффективно удалять серосодержащие соединения из дизельной фракции и осуществляется без использования водорода, поэтому его внедрение в промышленность является целесообразным.

На основании лабораторного эксперимента нами была разработана принципиальная схема, состоящая из стадий: нагрева, реакторного блока, зоны разделения продуктов.

Дизельное топливо и окислительная смесь подаются из резервуаров (Е-1 и Е-2) в теплообменник (Т-1 и Т-2) для предварительного нагрева смеси. После подогрева до температуры ведения процесса смесь направляется в реактор (Р-1), где происходит химическое взаимодействие.

В отстойной зоне реактора происходит первичное отделение окислительной смеси от дизельного топлива и продуктов окисления. Окислительная смесь и вода направляется на рецикл. Концентрация

КОМПОНЕНТОВ окислительной смеси регулируется подачей свежих КОМПОНЕНТОВ.

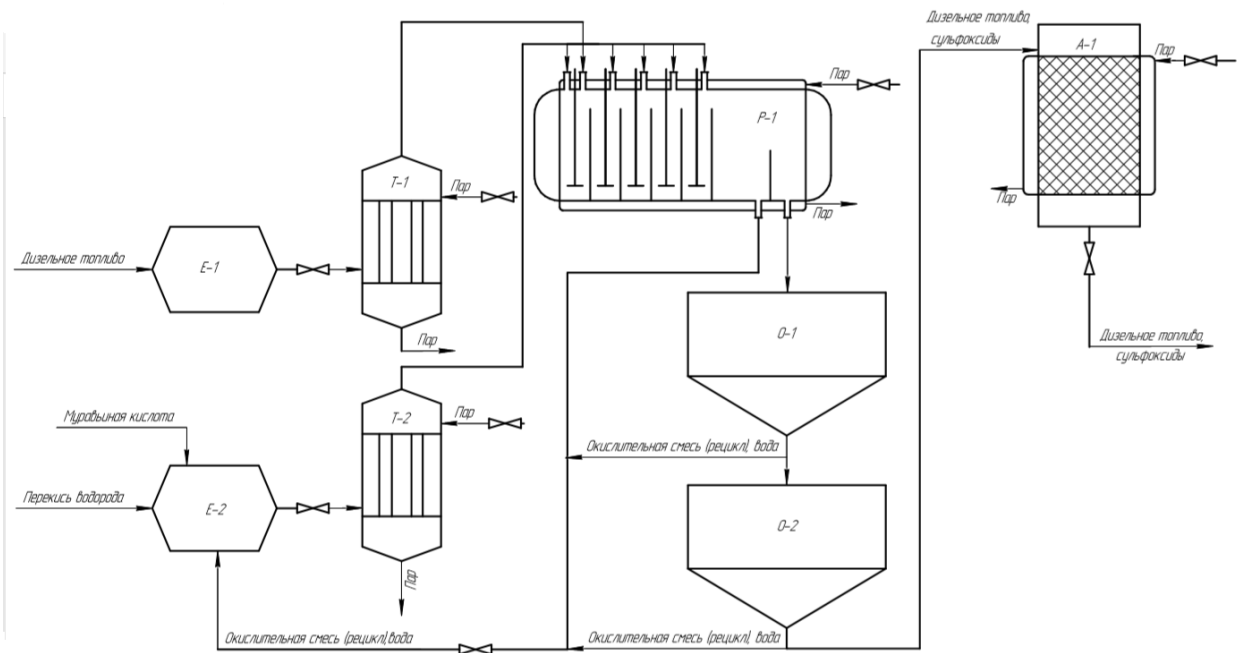


Рисунок 4.6- Предполагаемая технологическая схема процесса

Дизельное топливо и продукты окисления поступают в первый отстойник (O-1), где происходит вторичное разделение окислительной смеси от углеводородной части, затем во второй отстойник (O-2), где происходит окончательное разделение окислительной смеси от остальной части смеси, окислительная смесь и вода направляется на рецикл, а дизельное топливо и сульфоксиды переходят в адсорбер (A-1) для осушки и далее поступают на установку гидроочистки.

4.5 Моделирование и оптимизация процесса окислительного обессеривания

Построение модели состояло из нескольких стадий:

1. Формирование схемы реакций (рис. 4.7);
2. Определение термодинамических параметров;
3. Построение кинетических уравнений и программная реализация;

4. Решение обратной кинетической задачи (поиск констант);
5. Проверка модели на адекватность.

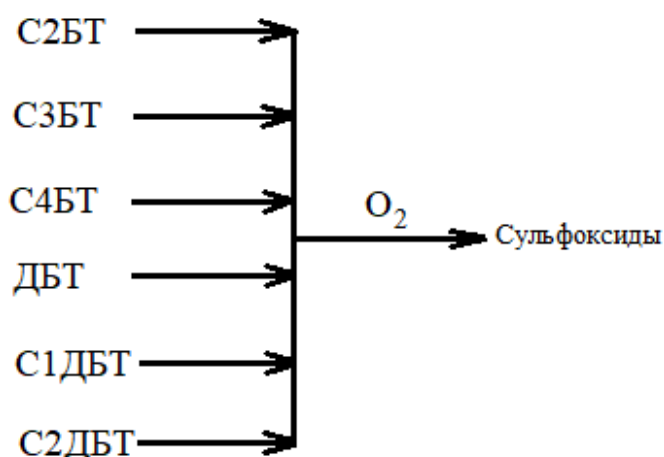


Рисунок 4.7- Схема реакций

Далее был произведен расчет методом Бенсона термодинамических характеристик реакций, протекающих с соединениями серы в дизельном топливе в ходе окислительного обессеривания. На рисунке 4.8 представлена зависимость температуры от времени контакта, было определено, что реакции эндотермические. Полученные данные (табл. 4.7) свидетельствуют о том, что реакции необратимые.

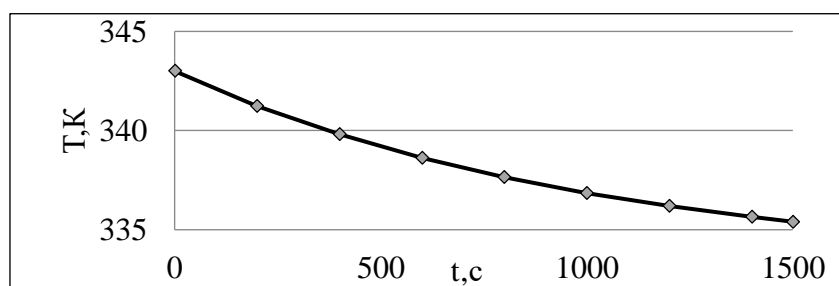


Рисунок 4.8-Зависимость температуры от времени ведения процесса

Таблица 4.7- Термодинамические характеристики серосодержащих соединений

Реакция	H, кДж/кмоль	S, Дж/моль*К	K _p
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_5\text{S} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_5\text{S}=\text{O}$	106.7	-387,2	2.29E+65
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_8\text{H}_5\text{S} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}_8\text{H}_5\text{S}=\text{O}$	-81295.6	-141,2	1.09E+64

$(\text{CH}_3)_3\text{C}_4\text{H}_8\text{S} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}_4\text{H}_8\text{S}=\text{O}$	-129473.0	-141,8	1.17E+98
$(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}=\text{O}$	-94764.0	-141,1	2.07E+62
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S} \rightarrow \text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}=\text{O}$	11422.0	-26,8	9.54E+21
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S} \rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}=\text{O}$	18145.6	-26,7	9.54E+21

При описании кинетики процесса окислительного обессеривания была составлена схема реакций протекающих в данном процессе. С учетом рассчитанных параметров была составлена математическая модель процесса:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{\text{C2BT}}}{\partial \tau} &= -\frac{(C_{\text{C2BT0}} - C_{\text{C2BT}})}{\tau} - k_1 * C_{\text{C2BT}} \\ \frac{\partial C_{\text{C3BT}}}{\partial \tau} &= -\frac{(C_{\text{C3BT0}} - C_{\text{C3BT}})}{\tau} - k_2 * C_{\text{C3BT}} \\ \frac{\partial C_{\text{C4BT}}}{\partial \tau} &= -\frac{(C_{\text{C4BT0}} - C_{\text{C4BT}})}{\tau} - k_3 * C_{\text{C4BT}} \\ \frac{\partial C_{\text{CДБТ}}}{\partial \tau} &= -\frac{(C_{\text{ДБТ0}} - C_{\text{ДБТ}})}{\tau} - k_4 * C_{\text{ДБТ}} \\ \frac{\partial C_{\text{C1ДБТ}}}{\partial \tau} &= -\frac{(C_{\text{C1ДБТ0}} - C_{\text{C1ДБТ}})}{\tau} - k_5 * C_{\text{C1ДБТ}} \\ \frac{\partial C_{\text{C2ДБТ}}}{\partial \tau} &= -\frac{(C_{\text{C2ДБТ0}} - C_{\text{C2ДБТ}})}{\tau} - k_6 * C_{\text{C2ДБТ}} \\ \frac{\partial T}{\partial \tau} &= \frac{(T_0 - T_k)}{\tau} + \frac{k_i * C_i * Q_i * T_k * p}{c_p} \end{aligned}$$

При описании использовалась модель реактора идеального смешения. Начальные условия: $t=t_0$, $C_i=C_i^0$; $T=T_0$. Граничные условия: $t=t_k$, $C_i=C_i^k$; $T=T_k$. Основным фактором, определяющим то, что процесс идет исправно выбрана степень конверсии серосодержащих соединений более 85 % мас., так как это позволит при обессеривании дизельного топлива путем совмещения окислительного обессеривания и гидроочистки добиться топлива с требуемым содержанием серы.

При определении области исследования был построен график зависимости степени конверсии от времени контакта (рис.4.9). Была выбрана область поиска оптимума: температура от 35 до 80°C, время контакта от 1000

до 14400 с. Далее была решена обратная кинетическая задача, для того, чтобы определить кинетические константы. Константы составляют: $k_{C2BT}=0,008$; $k_{C3BT}=0,0035$; $k_{C4BT}=0,0001$; $k_{дБТ}=0,0036$; $k_{C1дБТ}=0,0002$; $k_{C2дБТ}=0,0001$.

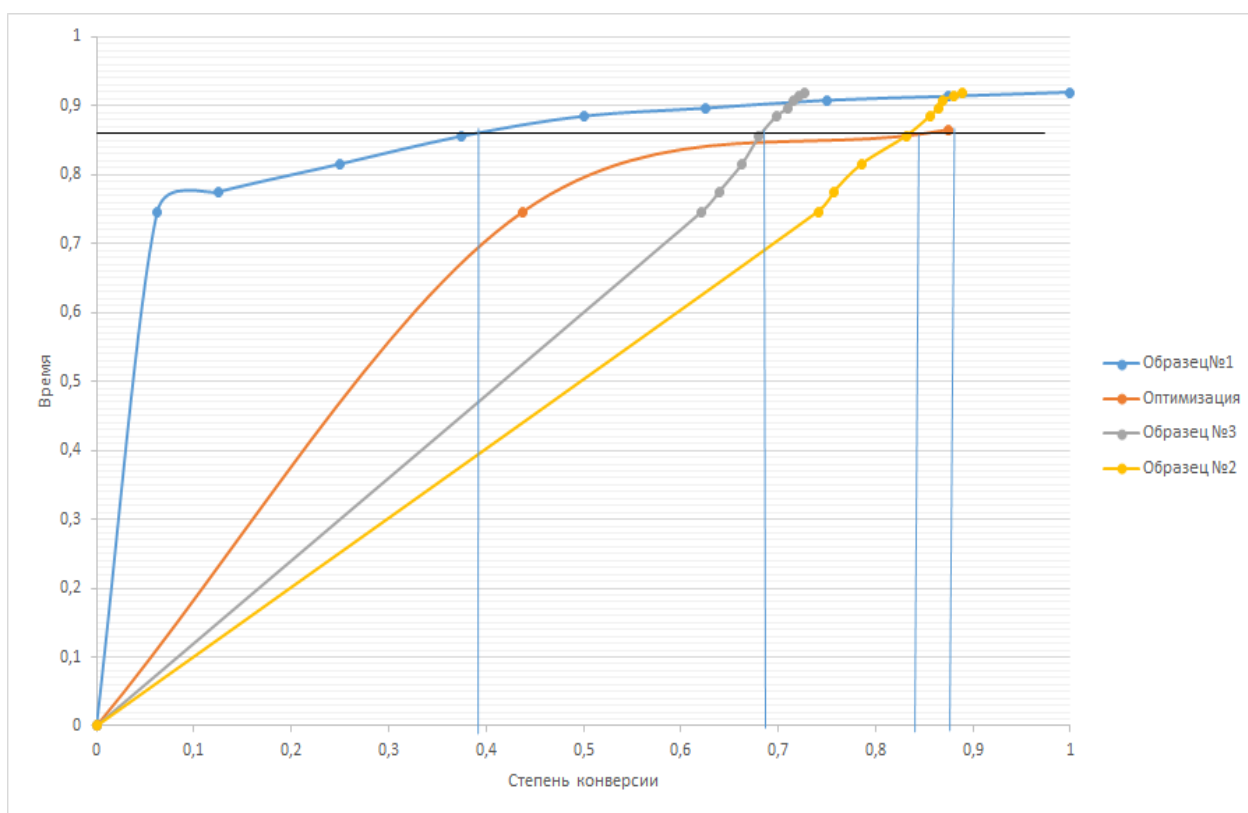


Рисунок 4.9- Зависимость степени конверсии от времени контакта

Были проведены исследования степени конверсии на модели, для подбора оптимального времени ведения процесса. Экспериментально было сокращено количество окислительной смеси при выбранных оптимальных параметрах ведения процесса. В качестве первой точки эксперимента были выбраны параметры 1500 с и температура 75 °С, степень конверсии при этом 86% мас., что соответствует поставленным нами требованиям. Для подтверждения адекватности работы математической модели был рассчитан критерий адекватности - коэффициент Фишера, рассчитанное значение должно быть меньше критического. Рассчитанное значение составляет 1,6, что меньше критического, которые равен 2,2, при уровне значимости 0,95.

4.6 Технологические расчеты процесса и основных аппаратов

Реактор для проведения процесса должен отвечать следующим требованиям: оснащен перемешивающими устройствами, для гомогенизации смеси, сделан из коррозионностойкого материала, должен иметь зону первичного отстаивания и рубашку для обогрева реакционной части. Поскольку процесс не был реализован в промышленности нами был взят в качестве прототипа процесс алкилирования, так как он проводится в горизонтальном реакторе, и доработана конструкция применительно к процессу окислительного обессеривания.

Реактор представлен полым горизонтальным цилиндром, с целью обеспечить интенсивное перемешивание окислительной смеси и сырья (рис. 4.9, Приложение 2). В каждую секцию подводится окислительная смесь, избыток позволит поддерживать заданную степень конверсию серы. Дизельное топливо поступает в 1 секцию, образовавшаяся эмульсия перетекает через перегородку из одной секции в другую. Отстойная часть обеспечивает разделение окислительной смеси от углеводородов. Через последнюю перегородку перетекает продукт окисления и дизельное топливо, поступающие на установку гидроочистки. Подвод тепла необходимого для проведения реакции с заданной степенью конверсии происходит через рубашку перегретым водяным паром.

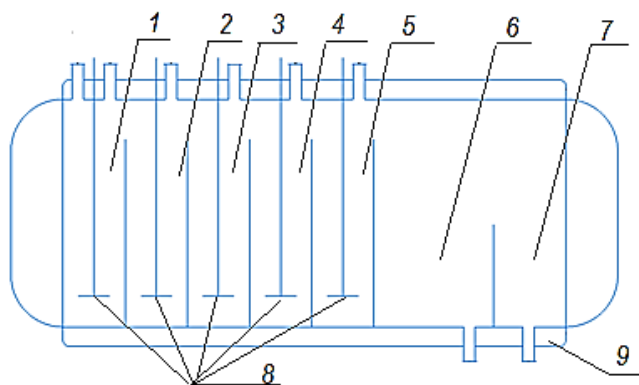


Рисунок 4.9 - Схема горизонтального каскадного реактора [33]:

1-5 - секции реактора; 6, 7 - отстойные зоны; 8 - мешалки; 9 – рубашка

Принимаем производительность реактора $\Pi = 1,5$ млн т/г = 171233 кг/ч сырья, состав которого приводится в таблице 4.8.

Таблица 4.8 - Состав сырья

	С2БТ	С3БТ	С4БТ	ДБТ	1ДБТ	2ДБТ	меркаптаны, сульфиды
Содержание, % мас.	0,062 7	0,040 1	0,017 7	0,031 3	0,034 9	0,013 1	1,5302
Расход, кг/ч	107	69	30	54	60	22	2620

	$C_{16}H_{15}N$	$C_{12,5}H_{27}$	Σ	H_2O_2	CH_2O_2	ОС
Содержание, % мас.	0,543	97,727	100	41,7	58,3	100
Расход, кг/ч	930	167341	171233	4739,7	6635,6	11375,3

Отношение Сырье : ОС равно 1:3,84. Тогда количество окислительной смеси, которое необходимо подать в реактор [34]:

$$G_{OC} = \frac{96}{25} \cdot 2962 \cdot \left(\frac{41,7 \cdot 66}{100} + \frac{58,3 \cdot 78}{100} \right) = 383063,57 \frac{кг}{ч}$$

где G_{oc} - количество окислительной смеси в исходном сырье, кг/ч.

Состав сырья, подаваемого в реактор, с учетом окислительной смеси приведен в таблице 4.9.

Таблица 4.9 - Состав сырья с учетом избыточного количества окислительной смеси

	С2БТ	С3БТ	С4БТ	ДБТ	1ДБТ	2ДБТ	меркаптаны, сульфиды	$C_{15}H_{27}N$	$C_{12,5}H_{27}$	H_2O_2	CH_2O_2	Σ
Содержание, % мас.	0,00 06	0,00 04	0,00 02	0,00 03	0,00 03	0,00 01	0,014 3	0,0 05 1	0,91 64	0,02 60	0,03 63	1,0
Расход, кг/ч	107	69	30	54	60	22	2620	93 0	1673 41	473 9,7	663 5,6	182 608

Принимаем, что в реакционной зоне реактора 5 секций – последовательных и равных по размеру. Реактор совмещен с отстойной зоной для отделения окислительной смеси. В таблице 4.10 приведено принятое в расчете снижение концентрации окислительной способности смеси по секциям реактора.

Таблица 4.10 - Снижение концентрации кислоты по секциям реактора

Секции	H ₂ O ₂		CH ₂ O ₂	
	Снижение	Средняя	Снижение	Средняя
1	1	29,5	1	79,5
2	1,5	28,25	1,5	78,25
3	1,5	26,75	1,5	76,75
4	1,5	25,25	1,5	75,25
5	1,5	23,75	1,5	73,75

Примем температуру реакции $T = 343$ К. Будем считать, что углеводороды и окислительная смесь загружаются в реактор также при температуре $T = 343$ К.

В дальнейшем при расчете всех секций реактора будем полагать, что углеводородная часть топлива, находящиеся в сырье, в реакцию не вступает, поэтому их количества в процессе остаются неизменными.

Степень конверсии серо- и азотсодержащих соединений принимаем (%мас.):

С2БТ	С3БТ	С4БТ	ДБТ	1ДБТ	2ДБТ	меркаптаны, сульфиды	C ₁₅ H ₂₇ N
63	63	13	63	63	13	97	17

4.6.1 Расчет горизонтального реактора обессеривания

4.6.1.1 Расчет первой секции

Материальный баланс. Согласно схеме работы реактора (рисунок 6.1), во все пять секций окислительная смесь поступает параллельными и равными потоками, а все сырье только поступает в первую секцию, чтоб обеспечивать необходимое время контакта для наибольшей степени конверсии.

Состав загрузки первой секции реактора представлен в таблице 4.11.

Таблица 4.11 - Состав загрузки 1-ой секции

Компоненты	Количество			Состав, доля мол.
	кг/ч	м ³ /ч	кмоль/ч	
С2БТ	68	0,081	0,42	0,003
С3БТ	43	0,051	0,25	0,002
С4БТ	4	0,004	0,02	0,000
ДБТ	34	0,039	0,18	0,001
1ДБТ	38	0,044	0,19	0,001
2ДБТ	3	0,003	0,01	0,000
меркаптаны, сульфиды	2542	3,007	21,50	0,133
C ₁₆ H ₁₅ N	158	0,178	0,72	0,004
ОС свежая	133	0,094	1,8	0,011
ОС рецикл	10105	7,161	138,4	0,846
Σ	13127	11	163,54	1

В таблице 4.12 приведен состав углеводородов, покидающих первую секцию.

Таблица 4.12 - Состав углеводородов, покидающих 1-ую секцию

Компоненты	Количество			Состав, % мол.
	кг/ч	м ³ /ч	кмоль/ч	
С2БТ (сульфон)	34,0	0,0369	0,2	0,105
С3БТ (сульфон)	21,7	0,0232	0,1	0,063
С4БТ (сульфон)	1,5	0,0016	0,0	0,004
ДБТ (сульфон)	13,6	0,0145	0,1	0,047
1ДБТ (сульфон)	11,4	0,0120	0,1	0,037
2ДБТs (сульфон)	0,9	0,0009	0,0	0,003
Сульфоны меркаптанов, сульфидов	2287,4	2,4804	17,2	10,635
C ₁₆ H ₁₅ NO	79,0	0,0818	0,3	0,206
С2БТ	34,0	0,0406	0,2	0,130
С3БТ	21,7	0,0256	0,1	0,077
С4БТ	2,3	0,0027	0,0	0,008
ДБТ	20,4	0,0237	0,1	0,068
1ДБТ	26,5	0,0305	0,1	0,083
2ДБТ	2,0	0,0023	0,0	0,006
меркаптаны, сульфиды	254,2	0,3007	2,2	1,330
C ₁₆ H ₁₅ N	79,0	0,08880	0,4	0,221
ОС рецикл	10228	7,2486	140,1	86,634
H ₂ O	10	0,01	0,6	0,076
Сумма	13127,39	10	161,72	100

Тепловая нагрузка первой секции. Все внешние и внутренние материальные потоки реактора, по ранее принятому условию, имеют температуру $T = 343 \text{ K}$, поэтому тепловую нагрузку секции, без ущерба для точности расчета, принимаем равной теплу, которое расходуется в процессе обессеривания.

Таблица 4.13- Термодинамические характеристики

Реакции	ΔG , Дж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/кг
2БТ	-377585.8	-377.6	-421.07
3БТ	-578235.1	-578.2	-621.92
4БТ	-367427.4	-367.4	-410.89
ДБТ	-129597.6	-129.6	-137.82
1ДБТ	-129597.6	-129.6	-137.82
2ДБТ	-129597.6	-129.6	-137.83
Меркаптаны, сульфиды	-424807.1	-424.8	-557.6
$C_{16}H_{15}N$	-1040000.0	-1040.0	-77.39
ΔH в зависимости от массового состава, кДж/кг			-964.81

Приняв, что тепло основной реакции обессеривания составляет 80% тепловой нагрузки грузки секции Q_1 , получим

$$Q_1 = \frac{-964.81 \cdot 13127.39}{0.8} = -15831718 \frac{\text{кДж}}{\text{час}} = -4397,698 \text{ кВт}$$

Давление в первой секции. По найденным теплотам испарения чистых компонентов при $T = 343 \text{ K}$ с помощью программного обеспечения Unisim находим по правилу аддитивности теплоту испарения r'_m смеси паров. Весь расчет сведен в таблицу 4.14.

Таблица 4.14 - Расчет теплоты испарения

Компоненты	y'_i , мольные доли	r , кДж/кмоль
С2БТ	0,003	61786,12
С3БТ	0,002	
С4БТ	0,001	
ДБТ	0,001	
1ДБТ	0,001	
2ДБТ	0,001	
Меркаптаны, сульфиды	0,109	

$C_{16}H_{15}N$	0,021	
Окислительная смесь свежая	0,009	49222,81
Окислительная смесь рецикл	0,714	
Сумма	$r'_m=44154,63$ кДж/моль	

Количество паров углеводородов, образующихся в первой секции составляет 358,6 кмоль/ч.

Объем кислоты и углеводородов в первой секции. Принимаем объемную скорость равной 10 ч^{-1} , тогда объем кислоты в секции равен $0,7 \text{ м}^3$. Зная, что отношение объема окислительной смеси к объему углеводородов в первой секции $\alpha= 0,04$, найдем объем углеводородов в секции:

$$V_{y1} = \frac{0.7}{0.04} = 19.8 \text{ м}^3$$

Суммарный объем кислоты и углеводородов в секции:

$$V_1 = 19.8 + 0.7 = 20.5 \text{ м}^3$$

Найдем продолжительность пребывания смеси углеводородов и окислительной смеси (время контакта) в первой секции как отношение объема к объему смеси, поступающей в первую секцию, оно составляет 6 минут.

Размеры первой секции. В реакционных аппаратах емкостного типа, если жидкая смесь реагирующих веществ не вспенивается, степень заполнения равна $\phi = 0,7 - 0,85$. Примем $\phi = 0,8$. Тогда полный объем первой секции составляет $24,1 \text{ м}^3$.

Принимая длину секции $L = 2 \text{ м}$, найдем диаметр аппарата

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot V_{p1}}{\pi \cdot l}} = 3,9 \text{ м}$$

Принимаем $D = 4,0 \text{ м}$.

Как указано выше, все пять реакционных секций аппарата будут иметь одинаковые размеры: $D = 4,0 \text{ м}$, $L = 2 \text{ м}$.

4.6.1.2 Расчет второй секции

Материальный баланс. В таблице 6.8 приведены массовые и объемные количества компонентов загрузки второй секции с учетом концентрации перекиси водорода и муравьиной кислоты.

Таблица 4.15 - Массовые и объемные количества компонентов загрузки 2-ой секции

Компоненты	Количество		
	кг/ч	м ³ /ч	кмоль/ч
С2БТ	34	0,041	0,21
С3БТ	22	0,026	0,12
С4БТ	2	0,003	0,01
ДБТ	20	0,024	0,11
1ДБТ	26	0,031	0,13
2ДБТ	2	0,002	0,01
меркаптаны, сульфиды	254	0,301	2,15
С ₁₆ Н ₁₅ N	79	0,089	0,36
ОС свежая	5,92	0,004	0,08
ОС рецикл	10227,81	7,249	140,11
Σ	10674	8	143

Из таблицы 4.15 следует, что отношение объемов окислительной смеси и углеводородов во 2-ой секции α_2 равно 0,04. Количество продуктов окисления, образующихся во второй секции, будет равно 10674 кг/ч. Количество окислительной смеси не прореагировавшей равно 430,1 кг/ч. В таблице 4.16 приведен состав гетероатомных углеводородов, покидающих 2-ую секцию.

Тепловая нагрузка второй секции. Вычисляется так же, как и для первой секции, оно составляет – 3575,8 кВт.

Таблица 4.16 - Состав углеводородов, покидающих 2-ую секцию

Компоненты	Количество		
	кг/ч	м ³ /ч	кмоль/ч
С2БТs	11,0	0,0120	0,055
С3БТs	7,1	0,0075	0,033
С4БТs	0,8	0,0008	0,003

ДБТs	8,4	0,0090	0,047
1ДБТs	8,3	0,0088	0,044
2ДБТs	0,6	0,0007	0,003
Сульфоны меркаптанов, сульфидов	203,3	0,2204	1,528
$C_{16}H_{15}NO$	73,7	0,0763	0,311
С2БТ	20,4	0,0243	0,126
С3БТ	13,0	0,0154	0,075
С4БТ	1,4	0,0016	0,007
ДБТ	12,2	0,0142	0,066
1ДБТ	18,5	0,0214	0,094
2ДБТ	1,4	0,0016	0,007
меркаптаны, сульфиды	25,4	0,0301	0,215
$C_{16}H_{15}N$	0,0	0,0000	0,000
ОС рецикл	10243,7	7,2599	140,325
H_2O	24,6	0,0246	1,366
Σ	10674	7,7	144

Время пребывания смеси углеводородов и кислоты во второй секции

Полный объем второй секции такой же, как и первой: $V_{P2} = V_{P1} = 29,3 \text{ м}^3$.

При степени заполнения $\phi = 0,7$ объем смеси углеводородов и кислоты будет равен $V_2=24,1 \text{ м}^3$. Время пребывания смеси (продолжительность контакта) во второй секции составляет 6 минут.

Объемная скорость подачи окислительной смеси. Объем окислительной смеси во второй секции составляет $0,725 \text{ м}^3$. Объем углеводородов, соответственно, будет равен $19,789 \text{ м}^3$. Объемная скорость подачи окислительной смеси составляет $9,9 \text{ ч}^{-1}$.

4.6.1.3 Расчет третьей секции

Все определения ведутся по аналогии с расчетом второй секции. Массовые и объемные количества компонентов загрузки даны в таблице 4.17.

Таблица 4.17 - Массовые и объемные количества компонентов загрузки

3-ей секции

Компоненты	Количество		
	кг/ч	м ³ /ч	кмоль/ч
С2БТ	20,4	0,024	0,126
С3БТ	13,0	0,015	0,075
С4БТ	1,4	0,002	0,007
ДБТ	12,2	0,014	0,066
1ДБТ	18,5	0,021	0,094
2ДБТ	1,4	0,002	0,007
меркаптаны, сульфиды	25,4	0,030	0,215
С ₁₆ Н ₁₅ N	0,0	0,000	0,000
Σ	92,4	0,109	0,590
ОС свежая	4,4	0,003	0,061
ОС рецикл	10248,2	7,263	140,386
Σ	10345	7,370	141,040

Отношение объемов катализатора и углеводородов в 3-ей секции равно 0,04. Количество продуктов окисления, образующихся в 3-ей секции составляет 10345,8 кг/ч. Тепловая нагрузка секции равна -3465,9 кВт. Время пребывания смеси составляет 6,10 минуты. Объем окислительной смеси составляет 0,738 м³, а объемная скорость подачи окислительной смеси 9,8 ч⁻¹.

Таблица 4.18 - Состав углеводородов, покидающих 3-ью секцию

Компоненты	Количество		
	кг/ч	м ³ /ч	кмоль/ч
С2БТs	25,2	0,0274	0,126
С3БТs	10,6	0,0113	0,050
С4БТs	1,1	0,0012	0,005
ДБТs	10,1	0,0108	0,057
1ДБТs	15,5	0,0164	0,081
2ДБТs	1,2	0,0012	0,006
Сульфоны меркаптанов, сульфидов	22,6	0,0245	0,170
С ₁₆ Н ₁₅ NO	0,0	0,0000	0,000
ДБТ	2,4	0,0028	0,013
1ДБТ	3,7	0,0043	0,019
2ДБТ	0,3	0,0003	0,001
ОС рецикл	10252,6	7,2662	140,447
Н ₂ O	0,6	0,0006	0,032
Σ	10345,8	7,367	141,006

4.6.1.4 Расчет 4-ой секции

Массовые и объемные количества компонентов загрузки даны в таблице 4.19.

Таблица 4.19 - Массовые и объемные количества компонентов загрузки 4-ой секции

Компоненты	Количество		
	кг/ч	м ³ /ч	кмоль/ч
ДБТ	2,4	0,0028	0,013
1ДБТ	3,7	0,0043	0,019
2ДБТ	0,3	0,0003	0,001
Σ	6,4	0,0074	0,033
ОС свежая	3,0	0,0021	0,041
ОС рецикл	10253,0	7,2662	140,447
Σ	10262,0	7,2757	140,520

Отношение объемов катализатора и углеводородов в 4-ой секции равно 0,04. Тепловая нагрузка секции равна -3437,8 кВт. Время пребывания смеси составляет 6,10 минуты. Объем окислительной смеси составляет 0,74 м³, а объемная скорость подачи окислительной смеси 9,83 ч⁻¹.

Таблица 4.20 - Состав углеводородов, покидающих четвертую секцию

Компоненты	Количество		
	кг/ч	м ³ /ч	кмоль/ч
ДБТs	1	0,0013	0,0066
1ДБТs	2	0,0019	0,0095
2ДБТs	0,1	0,0002	0,0007
ДБТ	1	0,0014	0,0066
1ДБТ	2	0,0021	0,0094
2ДБТ	0,1	0,0002	0,0007
ОС рецикл	10256	7,2629	140,4870
Н ₂ О	0,1	0,0001	0,0056
Σ	121,7	7,2754	140,5261

4.6.1.5 Расчет 5-ой секции

Массовые и объемные количества компонентов загрузки даны в таблице 4.21. Отношение объемов катализатора и углеводородов в 5-ой секции равно 51,9. Тепловая нагрузка секции равна -3437,2 кВт. Время пребывания смеси составляет 6,10 минуты. Объем окислительной смеси составляет 0,74 м³, а объемная скорость подачи окислительной смеси 10 ч⁻¹.

Таблица 4.21 - Массовые и объемные количества компонентов загрузки 5-ой секции

Компоненты	Количество		
	кг/ч	м ³ /ч	кмоль/ч
ДБТ	1,2	0,001	0,007
1ДБТ	1,9	0,002	0,009
2ДБТ	0,1	0,0002	0,001
Σ	3,2	0,004	0,017
ОС свежая	1,5	0,001	0,020
ОС рецикл	10255,6	7,268	140,487
Σ	10260,2	7,273	140,524

Таблица 4.22 - Состав углеводородов, покидающих 5-ую секцию

Компоненты	Количество		
	кг/ч	м ³ /ч	кмоль/ч
ДБТs	1,3	0,0013	0,007
1ДБТs	1,9	0,055	0,010
2ДБТs	0,1	0,022	0,001
ОС рецикл	10257,0	7,269	140,507
H ₂ O	0,3	0,0003	0,02
Σ	10260,4	7,348	140,525

4.6.2 Общий материальный баланс реактора

На основе сделанного выше посекционного расчета реактора можно составить его общий материальный баланс (табл. 4.23).

Таблица 4.23 - Материальный баланс установки

Потоки	Расход потока по секциям, кг/ч	
--------	--------------------------------	--

	1	2	3	4	5	∑ по реактору, кг/ч
Приход						
С2БТ	68	34	20	0	0	122
С3БТ	43	22	13	0	0	78
С4БТ	4	2	1	0	0	8
ДБТ	34	20	12	2	1	70
1ДБТ	38	26	19	4	2	88
2ДБТ	3	2	1	0	0	7
меркаптаны, сульфиды	2542	254	25	0	0	2821
С16Н15N	158	79	0	0	0	237
ОС свежая	133	6	4	3	1	148
ОС рецикл	10105	10228	10248	10253	10256	51089
∑	13127	10674	10345	10262	10260	54668
Расход						
С2БТs	34	11	25	0	0	70
С3БТs	22	7	11	0	0	39
С4БТs	2	1	1	0	0	3
ДБТs	14	8	10	1	1	35
1ДБТs	11	8	15	2	2	39
2ДБТs	1	1	1	0	0	3
меркаптаны, сульфиды	2287	203	23	0	0	2513
С16Н15NO	79	74	0	0	0	153
ОС свежая	0	0	0	0	0	0
ОС рецикл	10228	10244	10253	10256	10257	51237
С2БТ	34	20	0	0	0	54
С3БТ	22	13	0	0	0	35
С4БТ	2	1	0	0	0	4
ДБТ	20	12	2	1	0	36
1ДБТ	26	19	4	2	0	51
2ДБТ	2	1	0	0	0	4
Сульфоны меркаптанов, сульфидов	254	25	0	0	0	280
С16Н15N	79	0	0	0	0	79
Н2О	10	25	1	0	0	36
∑	13127	10674	10346	10262	10260	54669

4.6.3 Объем отстойной зоны реактора

В этой зоне происходит разделение выходящих из пятой секции реактора продуктов окисления с дизельной фракцией от окислительной смеси.

Зная массовые количества жидких компонентов, покидающих пятую секцию (табл. 2.14), и их плотности, найдем объемное количество смеси. Оно составит $R_{m5} = 234,7 \text{ м}^3/\text{ч}$. Принимая время отстоя $t_0 = 5 \text{ мин}$ и степень заполнения $\phi = 0,85$, найдем объем зоны отстоя [34]:

$$V_{p0} = \frac{R_{m5} \cdot \tau_0}{60 \cdot \phi} = 23,0 \text{ м}^3$$

Тогда длина зоны будет

$$L_0 = \frac{4 \cdot V_{p0}}{\pi \cdot D^2} = 7,3 \text{ м}$$

4.6.4 Объем реактора

Найдем общую длину цилиндрической части реактора

$$L_{\text{ц}} = L_p + L_0 = 17,3 \text{ м},$$

где $L_p = Nl$ - длина реакционной зоны.

Объем цилиндрической части реактора (практически равный его объему) будет равен

$$V_p = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot L_{\text{ц}} = 217,6 \text{ м}^3$$

Элементы конструктивного оформления смесителя. Перемешивание сырья и окислительной смеси осуществляется в проточном смесителе для создания турбулентного движения потоков. В нефтеперерабатывающей промышленности с этой целью используют трехлопастные мешалки [35].

Таблица 4.24- Основные размеры мешалки (Приложение 3)

Основные размеры	Соотношение размеров
Диаметр емкости	$D=4,0 \text{ м}$
Диаметр мешалки	$d_M=0,25D=1,0 \text{ м}$
Высота расположения мешалки над дном	$h_M=0,75 d_M=0,75 \text{ м}$
Глубина погружения мешалки	$H_0-h_M=3d_M=3,0 \text{ м}$

Число лопастей мешалки примем 4.

4.6.5 Тепловой баланс реактора

Основываясь на полученных данных был рассчитан тепловой баланс реактора (табл. 4.25).

Таблица 4.25-Тепловой баланс реактора

Приход	Q, кДж/ч	Расход	Q,кДж/ч
Тепло, вносимое в реактор	79158592,07	Тепло, выносимое продуктами	60072585,78
		Потери тепла в окружающую среду	19125382,67
Σ	79158592,07	Σ	79197968
		Δ	0,05 %

4.6.6 Расчет сырьевого насоса

Выбран насос НКВ 360/80 ТУ 26-02-766-84, который согласно техническим характеристикам обеспечит бесперебойную подачу сырья. Число оборотов насоса - 2950 об/мин, подача 360 м³/ч, напор 80 м.

4.7 Прочностной расчет

4.7.1 Расчет рубашки

Коэффициент теплопередачи принимаем равным $K=780 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К}$ [36].

Средняя расчетная температура составляет 374 К, определяется в зависимости от температуры пара и смесь дизельного топлива и окислительной смеси, поступающих в реактор.

Тепло необходимое для разогрева смеси дизельного топлива и окислительной смеси равно 21988491,64 Вт, а площадь поверхности нагрева рассчитывается:

$$F=Q/K\cdot\Delta T=2198849.64/1125\cdot 101=52,3 \text{ м}^2.$$

Для этого требуется рубашка диаметром- 4,1 м. Теплота конденсации пара ($\Delta H_{\text{конд}}$) составляет 2351,8 кДж/кг. Массовый расход пара для подогрева составляет 6731,7 кг/час, а объемный расход 0,73 м³/час.

4.7.2 Расчет толщины обечаек

Исполнительную толщину стенки аппарата, нагруженной внутренним избыточным давлением, рассчитывают по формуле [34]:

$$\delta = \frac{D \cdot p}{2 \sigma_d \rho} + C_k + C_{\text{окр}}, \quad (1)$$

где p – внутреннее избыточное давление

где ρ – средняя плотность в аппарате;

h – высота колонны.

Так как среда является агрессивной, то принимаем сталь Н70МФВ, для которой $\sigma^*= 365 \text{ МПа}$. Коэффициент сварного шва для соответствующей стали: $\varphi=0,45$

σ_d – допускаемое напряжение,

$$\sigma_d = \sigma^* \varphi = 0,45 \cdot 365 = 164,25 \text{ МПа};$$

$$\delta = \frac{2 \cdot 0,03}{2 \cdot 164,25 \cdot 1,1 - 0,03} + 0,001 = 14 \text{ мм}$$

По техническим требованиям толщина обечайки должна составлять минимум 10 мм; примем $\delta=16$ мм.

4.7.3 Расчет толщины днища

Наиболее рациональной формой для цилиндрических аппаратов является эллиптическая. Эллиптические днища и крышки изготавливаются из листового проката штамповкой и могут использоваться в аппаратах с избыточным давлением до 10 МПа. Крышки и днища подбирают стандартными по таблицам из справочной литературы.

Принимаем толщину крышки и днища равной толщине обечайки $S=16$ мм.

Подбираем стандартные стальные отбортованные днище и крышку по ГОСТ 6533-68, размеры представлены в таблице 7.1.

Таблица 7.1- Размеры крышки

D, мм	h ₁ ,мм	h _н , мм	S, мм	F ,м ²	V, дм ³	M,кг
4000	80	1000	16	18,35	9344,6	2327,2

4.7.4 Расчёт изоляции аппарата

Толщину тепловой изоляции находят из равенства удельных тепловых потоков через слой изоляции от поверхности изоляции в окружающую среду:

$$\alpha_{в} (t_{ст2} - t_{в}) = (\lambda_{и} / \delta_{и}) * (t_{ст1} - t_{ст2}), \quad (2)$$

где $\alpha_{в}$ – коэффициент теплоотдачи от внешней поверхности изоляционного материала в окружающую среду, Вт/(м² К);

$t_{ст2}=10^{\circ}\text{C}$ – температура изоляции со стороны окружающей среды;

$t_{ст1}=70^{\circ}\text{C}$ – температура изоляции со стороны аппарата;

$t_{в}$ – температура окружающей среды (воздуха), $^{\circ}\text{C}$;

$\lambda_{и}$ -коэффициент теплопроводности изоляционного материала, Вт/(м·К).

В качестве материала для тепловой изоляции выберем совелит (85 % магнезии + 15 % асбеста), имеющей коэффициент теплопроводности $\lambda_{и}=0,098$ Вт/(м К) [34].

Рассчитаем толщину тепловой изоляции:

$$\delta_{и}=0,098*(70-10)/(11,14*(10-(-20)))=0,018 \text{ м.}$$

Примем 20 мм.

4.7.5 Подбор штуцеров

Размеры штуцеров представлены в таблице 7.2 [34].

Таблиц 7.2- Размеры штуцеров

Штуцер	Принимаем, мм
Ввода дизельного топлива	350
Ввода окислительной смеси в 1 секцию	100
Ввода окислительной смеси во 2 секцию	25
Ввода окислительной смеси в 3 секцию	25
Ввода окислительной смеси в 4 секцию	25
Ввода окислительной смеси в 5 секцию	25
Ввода пара в рубашку	50
Вывода пара из рубашки	50
Вывода окислительной смеси	250
Вывода дизельного топлива и продуктов окисления	350

4.7.6 Расчет размеров опоры аппарата

В качестве опоры для данного аппарата горизонтального типа выберем опору типа ОГ под бетонный фундамент с учетом массы колонны. Примем опору 2 типа.

4.8 Автоматизация и управление процессом

Для правильного прохождения реакции с заданной степенью конверсии была выбрана температура ведения процесса, она может варьироваться от 67°C до 73°C. Оптимальное время, следуя данным эксперимента следует выбирать в диапазоне от 1500 до 1550 секунд.

На схеме установки отображены все аппараты данного блока, находящиеся под управлением ПЛК. Все составляющие задействованы в «рецепте» и приводятся в действие как автоматически (при выборе автоматизированного режима работы), так и вручную (Приложение 4).

Дизельное топливо поступает в емкость, в которой контролируется уровень жидкость датчиком LIA-1 с сигнализацией по верхнему и нижнему уровню. Далее дизельное топливо переходит в теплообменник через расходомер FRC-2, расход контролируется клапаном. Температура в теплообменнике регулируется (TRC-3) количеством подводимого пара.

Соотношение расходов окислительной смеси регистрируется с помощью FFR-4, уровень жидкости в емкости измеряется датчиком LIA-5 с сигнализацией по верхней и нижней границам. Окислительная смесь поступает в теплообменник. Температура в теплообменнике регулируется (TRC-7) количеством подводимого пара.

Окислительная смесь и дизельное топливо поступают в реактор, в отстойной зоне реактора контролируется уровень жидкости датчиками LIA-8 и LIA-9 с сигнализацией по верхней и нижней границам. Температура в реакторе регулируется паром подводимым в рубашку аппарата (TRC-10).

Дизельное топливо, сульфокисиды и остатки окислительной смеси с водой поступают в отстойник. Уровень жидкости измеряется LIA-11 с сигнализацией по верхней и нижней границам. Окислительная смесь и вода направляются на рецикл и смешиваются с окислительной смесью и водой вышедшими из отстойной зоны реактора, далее расходомером установленным по месту FG-14 измеряется расход. Измерение качества перекиси водорода

регистрируется и регулируется с помощью датчика ARC-6, в зависимости от качества происходит изменении соотношения свежих окислительных агентов подаваемых в Е-2.

Дизельное топливо и сульфоксиды направляются в адсорбер, где температура регулируется подачей пара (TRC-12). Расход дизельного топлива и сульфоксидов поступающих на установку ГО измеряет расходомер по месту FG-13.

Устойчивость работы промышленных установок во многом зависит от приборов, обеспечивающих измерение, показание и контроль необходимых параметров. Для измерения температуры выбран преобразователь термоэлектрический ОВЕН ДТПК045.И и термопреобразователь сопротивления медный ТСМ 50М с регулятором температуры ТЭ2ПЗ. Для измерения расхода выбран прибор Метран-350 и ультразвуковой расходомер UFM 530 НТ. Для измерения уровня выбраны радарные уровнемеры Rosemount 5600 и УЛМ 31А1, магнитострикционный ультразвуковой уровнемер ДУУ10. Для измерения качества перекиси водорода выбраны AccuSeries и DULCOTEST® PEROX.

5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Самым крупнотоннажным процессом, направленным на облагораживание дизельного топлива, на нефтеперерабатывающем заводе является процесс гидроочистки.

Опыт отечественных нефтеперерабатывающих заводов показывает, что для достижения экологических норм стандарта Евро -6, где максимально допустимое содержание серы составляет 10 ppm, необходимо облегчать фракционный состав дизельного топлива, вовлекаемого в процесс гидроочистки. В случае если невозможно прекратить использование дизельной фракции вторичного происхождения в качестве сырья, подаваемого на установку гидроочистки, то рекомендуем использовать перед процессом гидроочистки негидрогенизационные технологии.

В настоящее время идет интенсивная дизелизация транспорта, спрос на этот вид топлива в течение последних трех лет уверенно растет. За 7 месяцев 2018 года производство дизельного топлива класса 5 составило 44 286 тыс. тонн, что на 2 109 тыс. тонн (на 5,0%) больше, чем за аналогичный период 2017 года. Так, за 7 месяцев 2018 года производство дизельного топлива 5 экологического класса достигло 44,3 млн тонн, что на 2,1 млн тонн (на 5,0%) больше, чем за аналогичный период 2017 года. Поэтому спонсирование данной работы является выгодным финансовым вложением.

Предлагается совмещать процесс гидроочистки с предварительным процессом окислительного обессеривания (окислительная смесь представлена перекисью водорода и муравьиной кислотой) для того, чтобы увеличить глубину десульфуризации (и деазотирования), что позволит улучшить свойства дизельного топлива и значительно сократить затраты на проведение технологического процесса.

В рамках данной научно-исследовательской работы на основе существующих представлений о процессах окислительного обессеривания и гидроочистки разрабатываются алгоритмы расчета предполагаемого

содержания серы общей в продуктах в зависимости от исходного содержания серы в сырье, температуры, давления и других параметров. В дополнение к этому составление предполагаемой схемы окислительного обессеривания в промышленных условиях, как дополнение к процессу гидроочистки.

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

5.1 Потенциальные потребители результатов исследования

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

Продукт: дизельное топливо с содержанием серы 10 ppm.

Целевой рынок: промышленные предприятия нефтеперерабатывающей отрасли.

По результатам проведения сегментирования рынка были определены основные сегменты, а также выбраны наиболее благоприятные сегменты (таб. 5.1). Фирма А- это окислительное обессеривание перекисью водорода, фирма Б- гидроочистка, фирма В- озонирование.

С помощью карты сегментирования можно наглядно убедиться в том, что для наиболее высокой конверсии серы эффективно использование новой технологии, основанной на окислении дизельного топлива перекисью водорода.

Таблица 5.1- Сегментирование рынка

		Вид услуг		
		Удаление серы не менее 10 ppm	Экологическая безопасность НПЗ	Безотходное производство
Размер компании	Крупные			
	Средние			
	Мелкие			

Фирма А



Фирма Б



Фирма В



5.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

С этой целью может быть использована вся имеющаяся информация о конкурентных разработках:

- технические характеристики разработки;
- конкурентоспособность разработки;
- уровень завершенности научного исследования;
- финансовое положение конкурентов, тенденции его изменения и т.д.

Таблица 5.2– Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1.Повышение производительности труда пользователя	0,1	4	4	4	0,4	0,4	0,4
2.Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,12	4	4	3	0,4	0,4	0,3
3.Надежность	0,09	5	5	3	0,45	0,45	0,18
4. Простота эксплуатации	0,09	4	4	3	0,36	0,36	0,27
5.Энергоэкономичность	0,09	3	3	3	0,27	0,27	0,27
6.Безопасность	0,13	3	3	3	0,39	0,39	0,39
Экономические критерии оценки эффективности							
1.Конкурентоспособность продукта	0,09	5	4	5	0,45	0,36	0,45
2.Уровень проникновения на рынок	0,05	2	5	2	0,1	0,25	0,1
3.Цена	0,09	4	3	3	0,36	0,18	0,18
4.Предполагаемый срок эксплуатации	0,09	5	5	5	0,45	0,45	0,45
5.Послепродажное обслуживание	0,06	5	3	2	0,3	0,18	0,12
Итого	1	44	43	36	3,93	3,69	3,11

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum V_i \cdot B_i \quad (5.1)$$

Где K – конкурентоспособность инженерного решения или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя

Для производимого продукта выявлен ряд конкурентных преимуществ, таких как высокое качество продукта, простота эксплуатации, сокращение производственного цикла, высокую конкурентоспособность продукта. Данные качества помогут показать правильно презентовать товар и завоевать доверие покупателей путем предложения товара высокого качества со стандартным набором определяющих его параметров.

5.3 SWOT-анализ

SWOT представляет собой комплексный анализ инженерного проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

Он проводится в несколько этапов.

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде.

Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в таблице 5.3

Таблица 5.3 – Матрица SWOT

	Сильные стороны:	Слабые стороны:
--	-------------------------	------------------------

	<p>С1. Потенциальная экономичность и энергоэффективность</p> <p>С2. Потенциал для повышения экологичности производства и выпускаемой продукции</p> <p>С3. Экономия расхода водорода на процессе гидроочистки</p>	<p>Сл1. Большой срок внедрения на производство</p> <p>Сл2. Допущения при расчете математического баланса процесса окислительного обессеривания</p> <p>Сл3. Отсутствие бюджетного финансирования</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Повсеместное внедрение на НПЗ</p> <p>В2. Создание нового способа для облагораживания дизельного топлива</p> <p>В3. Повышение стоимости конкурентных разработок</p>	<p>1. Разработка нового промышленного способа обессеривания дизельного топлива.</p> <p>2. Ускорение в сфере научно-технических инноваций, способствующих улучшению экологической ситуации и потребительских качеств продукта.</p>	<p>1. В связи с отсутствием подобных технологий, возможно отставание от конкурентов.</p>
<p>Угрозы :</p> <p>У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства</p>	<p>1. Продвижение разработанного способа обессеривания дизельного топлива с целью создания спроса</p>	<p>1. Необходима дальнейшая разработка математической модели и её уточнение</p> <p>2. Есть риск возникновения</p>

У2.Развитая конкуренция технологий производства	2.Создание конкурентных преимуществ готового продукта	аналогичных способ конверсии серы, это может создать
У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства	3.Поиск запасных источников финансирования, спонсоров в лице НПЗ, для которых может оказаться полезной данная разработка	конкуренцию разработанного способа. Возникает угроза потери рынка.

После того как сформулированы четыре области SWOT переходят к реализации второго этапа, который состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта. Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Каждый фактор помечается либо знаком «+» – сильное соответствие сильных сторон возможностям, либо знаком «-» – слабое соответствие; «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-». Пример интерактивной матрицы проекта представлен в таблице 5.4.

В случае, когда две возможности сильно коррелируют с одними и теми же сильными сторонами, с большой вероятностью можно говорить об их единой природе. В этом случае, возможности описываются следующим образом: В1В2С1С2, У1У2С1С3.

Таблица 5.4 – Интерактивная матрица проекта

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

В рамках третьего этапа должна быть составлена итоговая матрица SWOT-анализа, которая приводится в бакалаврской работе (табл. 5.5).

Таблица 5.5 - SWOT-анализ

	Сильные стороны:	Слабые стороны:
	<p>C1. Потенциальная экономичность и энергоэффективность</p> <p>C2. Потенциал для повышения экологичности производства и выпускаемой продукции</p> <p>C3. Экономия расхода водорода на процессе гидроочистки</p>	<p>Сл1. Большой срок внедрения на производство</p> <p>Сл2. Допущения при расчете математического баланса процесса окислительного обессеривания</p> <p>Сл3. Отсутствие бюджетного финансирования</p>

<p>Возможности:</p> <p>В1. Повсеместное внедрение на НПЗ</p> <p>В2. Создание нового способа для облагораживания дизельного топлива</p> <p>В3. Повышение стоимости конкурентных разработок</p>	<p>1. Разработка нового промышленного способа обессеривания дизельного топлива (В1В2С1).</p> <p>2. Ускорение в сфере научно-технических инноваций, способствующих улучшению экологической ситуации и потребительских качеств продукта (В2В3С2).</p>	<p>1. В связи с отсутствием подобных технологий, возможно отставание от конкурентов(В1В2Сл1; В3Сл2Сл3).</p>
<p>Угрозы :</p> <p>У1.Отсутствие спроса на новые технологии производства</p> <p>У2.Развитая конкуренция технологий производства</p> <p>У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства</p>	<p>1.Продвижение разработанного способа обессеривания дизельного топлива с целью создания спроса (У1У2С1)</p> <p>2.Создание конкурентных преимуществ готового продукта и поиск запасных источников финансирования, спонсоров в лице нефтеперерабатывающих предприятий, для которых может оказаться полезной данная разработка (У1У2У3С3)</p>	<p>Необходима дальнейшая разработка математической модели и её уточнение. Есть риск возникновения аналогичных способ конверсии серы, это может создать конкуренцию разработанного способа. Возникает угроза потери рынка. (У2У3Сл3, У2Сл2Сл3)</p>

5.4 Цели и результат проекта

Цель проекта: разработка процессов окислительного обессеривания дизельных фракций

Ожидаемые результаты проекта: технологические схемы проектов.

Критерии приемки результата проекта: степень конверсии серы более 85 %

мас., степень конверсии азота более 30 % мас., содержание полиароматических углеводородов менее 8 % мас.

5.5 Организационная структура проекта

В данном разделе составлен перечень этапов проведения работ в рамках проведения научного исследования, проведено распределение исполнителей по видам работ. Примерный порядок составления этапов и работ, распределение исполнителей (табл. 5.6) по данным видам работ приведен в таблице 5.7.

Таблица 5.6-Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час
1	Самборская М.А., доцент ОХИ ИШПР ТПУ, к.т.н	Научный руководитель	1. Обеспечение проекта ресурсами со стороны исполнителя 2. Руководство и координация работы исполнителя и контроль выполнения поставленных перед ними задач . Регулярный анализ хода выполнения проекта	35
2	Баклашкина К.А.	Исполнитель проекта	1. Выполнение работ подготовке и исследованию образцов 2. Выполнение расчетов по проекту	780

			3. Подготовка отчетов о текущем статусе проекта	
ИТОГО:				815

Таблица 5.7 – Календарный план проекта в рабочих днях

Код рабо ты	Название	Длительн ость, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Исполнители
1	Составление технического задания	5	01.03.20	05.03.20	Самборская М.А.
2	Изучение литературы, подготовка литературного обзора, теоретической части работы	15	06.03.20	21.03.20	Баклашкина К.А.
3	Выбор направления исследования	3	22.03.20	25.03.20	Самборская М.А. Баклашкина К.А.
4	Подготовка оборудования и образцов к проведению испытаний, составление плана эксперимента	30	26.03.20	25.04.20	Баклашкина К.А.
5	Исследование процесса на каталитической установке	20	26.04.20	15.05.20	Баклашкина К.А.
6	Обработка полученных данных	16	10.05.20	26.05.20	Баклашкина К.А.
7	Обсуждение результатов и выводов	5	27.05.20	31.05.20	Самборская М.А.

Обсуждение результатов и выводов по работе, подготовка практической части работы	Руководитель	5													
	Магистрант														

■ – магистрант; ■ – руководитель

5.6 Бюджет научного исследования

5.6.1 Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_m = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{расх\ i} , \quad (5.2)$$

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

$N_{расх\ i}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м² и т.д.);

C_i – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м² и т.д.);

k_T – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

Материальные затраты, необходимые для данной разработки, отражены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Затраты на сырье, материалы, покупные изделия

№ п/п	Наименование затрат	Единица измерений	Расход	Цена, руб./ед.	Затраты, руб.
1	Дизельное топливо	л	1	38	38,00
2	Окислительная смесь	л	5,1	365,9	1866,09
4	Гексан	л	1,2	326	391,20

5	Бензол	л	1,6	488	780,80
6	Этиловый спирт	л	0,6	900	540,00
7	Силикагель	кг	0,5	197	98,50
ИТОГО:					3714,59 руб.

5.6.2 Специальное оборудование для научных работ

В данную статью включены все затраты, связанные с приобретением специального оборудования, необходимого для проведения экспериментальных работ. Затраты по доставке и монтажу заложены в цену оборудования.

Таблица 5.10 – Расчет по статье «Специальное оборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, тыс. руб.	Срок эксплуатации оборудования, лет	Амортизационные отчисления, руб.
1	Источник постоянного напряжения	1	38,4	8	400
2	Магнитная мешалка с подогревом	1	6.8	2	6800

Амортизационные отчисления для оборудования:

Источник постоянного напряжения: $\frac{38400}{8 \cdot 12} * 1 = 400$ руб. ;

5.6.3 Основная заработная плата

В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 10 % от тарифа или оклада.

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НИИ и дополнительную заработную плату:

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп} \quad (5.3)$$

Основная заработная плата рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p \quad (5.4)$$

Дополнительная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} \quad (5.5)$$

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимается равным 0,07%)

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (5.6)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

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

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

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб.дн. (табл. 5.11).

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_{тс} \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (5.7)$$

где $Z_{тс}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от $Z_{тс}$);

k_d – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,1 – 0,15

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

Таблица 5.11 - Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365

Количество нерабочих дней		
- выходные дни	52	52
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени	48	48
- отпуск		
- невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	251

Расчёт основной заработной платы приведён в табл. 5.12.

Таблица 5.12- Расчет основной заработной платы

Категория	$Z_{тс}$, руб.	k_p	Z_m , руб.	$Z_{дп}$,руб.	T_p , раб.дн.	$Z_{осн}$,руб.
Руководитель	28777	1,3	37410,1	1550,1	92	142609,2
Инженер	11626	1,3	15113,8	626,2	123,3	77210,5

Общая заработная плата исполнителей работы представлена в табл.5.13.

Таблица 5.13- Расчет заработной платы

Исполнитель	$Z_{осн}$,руб.	$Z_{доп}$,руб.	$Z_{зп}$,руб.
Руководитель	142609,2	14260,9	156870,1
Инженер	77210,5	7721,1	84931,6
Итого по статье $Z_{зп}$			241801,7

5.6.4 Отчисления на социальные нужды

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

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (5.8)$$

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

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$Z_{\text{внеб}} = 241801,7 * 0,302 = 73024,1 \text{ руб.}$$

Отчисления на социальные нужды составили 73024,1 руб.

5.6.5 Накладные расходы

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

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:

$$C_{\text{накл}} = 0,8 * 241801,7 = 193441,4 \text{ руб.}$$

Накладные расходы составили 193441,4 рубля. В таблице 5.14 представлена полная смета затрат на выполнение проекта.

Затраты на электроэнергию:

$$\text{Мешалка: } 0,5 \text{ кВт} \cdot 4 \text{ ч} \cdot 5,8 \text{ кВт/ч} = 11,6 \text{ руб.}$$

Таблица 5.14- Полная смета затрат на выполнение проекта

Статьи	Затраты, руб.
Основные и вспомогательные материалы	3714,59
Заработная плата	241801,70
Отчисления на социальные нужды	73024,10
Амортизация	7200,00
Затраты на электроэнергию и водоснабжение	11,60
Накладные расходы	193441,40
Итого	519193,39

5.7 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. 5.15).

Таблица 5.15-Реестр рисков

№	Риск	Потенциальное воздействие	Вероятность наступления (1-5)	Влияние риска (1-5)	Уровень риска	Способ смягчения риска	Условия наступления
1	Выход из строя источников напряжения	Задержка в выполнении и плана	2	4	Средний	Соблюдать технику эксплуатации прибора	Человеческий фактор
2	Выход из строя исследовательского оборудования		2	3	Средний		Человеческий фактор, износ заменяемых частей

5.8 Оценка сравнительной эффективности исследования

Для определения эффективности нужно интегральный показатель эффективности научного исследования. Для этого надо найти две средневзвешенные величины: финансовую эффективность и ресурсоэффективность.

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

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

Таблица 5.16- Группировка затрат по статьям аналогов разработки

Вариант исполнения аналога №	Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных работ	Основная рабочая плата	Накладные расходы	Отчисления на социальные нужды	Итого плановая себестоимость
1	1900,5	77519,0	241801,7	193441,4	73024,1	587686,7
2	6367,8	77519,0	241801,7	193441,4	73024,1	592154,0

Таблица 5.17 - Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования / Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,1	5	5	3
2. Удобство эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	4	5	4
3. Безопасность	0,15	5	5	3
4. Энергосбережение	0,25	5	3	3
5. Надежность	0,20	5	5	5
6. Материалоемкость	0,15	5	4	4
ИТОГО	1	4,85	4,35	4,15

$$I_m^p = 0,1 * 5 + 0,15 * 4 + 0,15 * 5 + 0,25 * 5 + 0,20 * 5 + 0,15 * 5 = 4,85$$

$$I_1^A = 4,35$$

$$I_2^A = 4,15$$

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

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p} = \frac{4,85}{0,73} = 6,64$$

$$I_{финр}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_\phi^{a1}} = \frac{4,35}{0,99} = 4,39$$

$$I_{финр}^{a2} = \frac{I_m^{a2}}{I_\phi^{a2}} = \frac{4,15}{1} = 4,15$$

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

Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^{a1}} = \frac{6,64}{4,39} = 1,51$$

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^{a2}} = \frac{6,64}{4,15} = 1,60$$

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

Таблица 5.18 - Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,73	0,99	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,85	4,35	4,15
3	Интегральный показатель эффективности	6,64	4,39	4,15

4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,66	0,63
---	--------------------------------------------------------	---	------	------

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

6 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

Введение

Опыт отечественных нефтеперерабатывающих заводов показывает, что для достижения экологических норм стандарта Евро - 6, где максимально допустимое содержание серы составляет 10 ppm, необходимо облегчать фракционный состав дизельного топлива, вовлекаемого в процесс гидроочистки [29]. В случае если невозможно прекратить использование дизельные фракции вторичного происхождения в качестве сырья, подаваемого на установку гидроочистки, то рекомендуем использовать перед процессом негидрогенизационные технологии.

Предлагается совмещать процесс гидроочистки с предварительным процессом окислительного обессеривания для того, чтобы увеличить глубину десульфаризации (и деазотирования), что позволит улучшить свойства дизельного топлива и значительно сократить затраты на проведение технологического процесса. Данная технология разработана в отделении Химической инженерии и может применяться на нефтеперерабатывающих заводах. Данные меры позволят повысить экологичность предприятия, за счет снижения нагрузки на атмосферу, так как серосодержащие соединения отделяются от углеводородной части путем отстаивания в виде сульфоксидов, тем самым снижается количество образующегося сероводорода в процессе гидроочистки.

6.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Обеспечение безопасности жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности является одним из национальных приоритетов в целях сохранения человеческого капитала, что неразрывно связано с решением задач по улучшению условий и охраны труда, промышленной и экологической

безопасности. При этом крайне необходимо совершенствование нормативной правовой базы в целях повышения эффективности систем оценки условий труда работающих, выявления и управления профессиональными рисками [38].

Для обеспечения соблюдения требований охраны труда на предприятии существуют контролирующие органы власти, в качестве которых выступают Правительство РФ и уполномоченные исполнительные органы на местах, а также Федеральная служба по труду и Государственные инспекции труда.

Федеральный закон РФ N 426-ФЗ устанавливает правовые и организационные основы и порядок проведения специальной оценки условий труда, определяет правовое положение, права, обязанности и ответственность участников оценки условий труда.

Работники химической лаборатории предприятия в течение всего рабочего дня проводят испытания с использованием вредных веществ, которые влияют на здоровье работников, поэтому при работе в химической лаборатории необходимо соблюдать следующие требования к технике безопасности:

1. При работе с химическими веществами и реактивами в лаборатории должны находиться не менее двух сотрудников. Приступая к работе, сотрудники должны проверить и привести в порядок свое рабочее место, освободить его от ненужных предметов.

2. Перед выполнением работы проверяется исправность оборудования, выключателей, наличие заземления и пр.

3. Работа с едкими и токсичными веществами, а также с органическими растворителями осуществляется только в вытяжных шкафах.

4. Запрещается набирать реактивы в пипетки ртом, для этой цели использовать резиновую грушу или другие устройства.

5. При определении запаха химических веществ, следует нюхать осторожно, направляя к себе пары или газы движением руки.

6. Работы, при которых возможно повышение давления, перегрев стеклянного прибора или его поломка с разбрызгиванием горячих или едких продуктов, также проводят в вытяжных шкафах. Работающий должен надеть защитные очки (маску), перчатки и фартук.

7. При работах в вытяжном шкафу створки шкафа следует поднимать на высоту не более 20 - 30 см так, чтобы в шкафу находились только руки, а наблюдение за ходом процесса вести через стекла шкафа. При работе с химическими реактивами необходимо включать и выключать вытяжную вентиляцию не менее чем за 30 минут до начала, и после завершения работ.

8. Смешивание или разведение химических веществ, сопровождающееся выделением тепла, следует проводить в термостойкой или фарфоровой посуде.

9. При упаривании в стаканах растворов следует тщательно перемешивать их, так как нижний и верхний слои растворов имеют различную плотность, вследствие чего может произойти выброс жидкости.

10. Во избежание ожогов, поражений от брызг и выбросов нельзя наклоняться над посудой, в которой кипит какая-либо жидкость.

11. Ни в коем случае нельзя допускать нагревание жидкостей в колбах или приборах, не сообщающихся с атмосферой.

12. Нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой до тех пор, пока он не охладится до температуры окружающей среды. Нагревание посуды из обычного стекла на открытом огне без асбестированной сетки запрещено. При нагревании жидкости в пробирке нужно ее держать отверстием в сторону от себя и от остальных сотрудников.

Коллективный защитный характер носят работа под вытяжным шкафом, герметизация, вентиляция производственных помещений, отделка помещений особыми материалами, систематическая уборка помещений, медосмотры, профпитание.

Также применяют средства индивидуальной защиты: халат, перчатки, маски, очки, специальная обувь, респираторы, изолирующие противогазы.

6.2 Производственная безопасность

6.2.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования.

При выполнении работ в производственной среде человек подвергается воздействию вредных и опасных факторов. В условиях производства на человека по большей мере действуют техногенные опасности, которые называют опасными и вредными производственными факторами.

Основными факторами воздушную среду в лаборатории является пыль и газообразные выбросы. Для того чтобы характеризовать вредность различных видов загрязнений воздуха используют значения ПДК. Соблюдение санитарных правил является обязательным для граждан, индивидуальных предпринимателей и юридических лиц.

ПДК - это такая концентрация, которая при восьми часовом рабочем дне не вызывает изменений в организме человека в течение всей жизни. Класс опасности вещества определяется по таблице ПДК по ГН 2.2.5.3532-18 [39].

Перечень веществ, используемых в лаборатории, представлен в табл. 6.1.

Таблица 6.1 - Перечень вредных веществ, выделяемых в воздух рабочей зоны [39-43]

Наименование вещества	ПДК паров в воздухе рабочей зоны, мг/м ³ , ГОСТ 12.1.005-88	Класс опасности и ГОСТ 12.1.007-76	Воздействие на человека и окружающую среду
1	2	3	4
Топливо дизельное	300	4	Токсичное влияние. Раздражает слизистую оболочку и кожу, вызывает тяжелое отравление. В случае отравления, вызванном вдыханием небольших концентраций паров топлива, наблюдаются симптомы, похожие

			на алкогольную интоксикацию: психическое возбуждение, головокружение, покраснение кожных покровов, учащение пульса. В тяжелых случаях могут наблюдаться галлюцинации, обморочные состояния, судороги, повышенная температура.
Сероводород	-/6	3	Токсичное влияние; неприятный запах; опасность сероводородного заражения нефтезагрязненных почв с избыточным увлажнением; деградация растительного покрова; гибель неустойчивых видов растений
Гексан	-		Токсичен. Вызывает раздражение кожи. Предполагается, что данное вещество может отрицательно повлиять на способность к деторождению. Может вызывать сонливость и головокружение. Может быть смертельным при проглатывании и попадании в дыхательные пути.
Бензол	0,3	2	При попадании в организм вызывает хроническую интоксикацию, раздражение нервной системы, глубокие изменения костного мозга и крови.
Спирт этиловый	1000	4	Вызывает состояние близкое к наркотическому опьянению.
Муравьиная кислота	-		При отравлении парами кислот возникает раздражение и ожог глаз, слизистых оболочек носоглотки, гортани, носовые кровотечения, боль в горле, охриплость голоса из-за спазма голосовой щели. При этом особенно опасны отеки гортани и легких. При попадании кислоты на кожу возникают химические ожоги, глубина и тяжесть которых определяются концентрацией кислоты и площадью ожога.

Перекись водорода	-		Вызывает головную боль, тошноту, рвоту, бессонницу, конвульсии, потерю сознания.
Оксид азота	5	3	Способствуют образованию смога и кислотных дождей. Вызывает затруднение дыхания и способствует развитию болезней органов дыхания. На листьях растений образует азотную и азотистые кислоты.
Диоксид азота	2	3	
Диоксид серы	10	3	Очень токсичен. При отравлении появляется насморк, охриплость, сильное першение в горле. При вдыхании более высокой концентрации вызывает удушье, расстройство затруднение глотания, рвота, возможен отек легких.

6.3 Отклонение показателей микроклимата в помещении

Метеорологические условия производственной среды регламентируются санитарными нормами промышленных предприятий СанПиН 2.2.4.548-96.

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

Широко применяется система кондиционирования для поддержания нормальных условий труда в помещениях лаборатории. Вентиляция в здании приточно - вытяжного типа. Для разбавления вредных паров веществ до допустимого значения ПДК используется приток воздуха. Также по

требованию производства есть аварийная вентиляция, включение которой предусмотрено автоматически.

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

6.4 Повышенный уровень шума

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

Нормативный эквивалентный уровень звука установлен равным 80 дБ согласно СанПиН 2.2.4.3359-16. Предел слухового восприятия человека составляет 140 дБ; уровень интенсивности в 150 дБ не переносим для человека; 180 дБ вызывает усталость металла. Снижение шума достигается следующими методами: уменьшение шума и вибрации в источнике их образований; изоляция источников шума и вибрации средствами звуко- и виброизоляции, звуко- и вибропоглощения; архитектурно-планировочные решения, предусматривающие рациональное размещение оборудования, машин и механизмов; применение средств индивидуальной защиты согласно техническому регламенту о безопасности средств индивидуальной защиты [41,42].

6.5 Повышенный уровень вибрации

Физически вибрация характеризуется частотой, амплитудой, скоростью и ускорением. Предельно допустимые значения производственных вибраций определены в СН 2.2.4/2.1.8.566-96 «Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий» [42].

Пороговое ощущение вибрации возникает у человека, когда ускорение вибрации достигает 1% от нормального ускорения силы тяжести, а неприятное, болезненное ощущение – при достижении ускорения 4-5% от нормального.

Основные мероприятия по борьбе с вибрацией:

1. виброизоляция – применение пружинных, резиновых и др. амортизаторов или упругих прокладок;
2. правильная организация труда и отдыха;
3. применение динамических виброгасителей;
4. жесткое присоединение агрегата к фундаменту большой массы;
5. применение средств индивидуальной защиты [42].

В качестве средств индивидуальной защиты работающих используют специальную обувь на массивной резиновой подошве. Для защиты рук служат рукавицы, перчатки, вкладыши и прокладки, которые изготовляют из упругодемпфирующих материалов.

Регламентируемые перерывы продолжительностью 20 – 30 минут, являющиеся составной частью режимов труда, устанавливаются через 1 – 2 часа после начала смены и через 2 часа после обеденного перерыва.

6.6 Недостаточная освещенность рабочей зоны

Одним из важнейших элементов благоприятных условий труда является рациональное освещение помещений и рабочих установок. В лаборатории применяется естественное и искусственное освещение. Нормирование

естественного освещения промышленных зданий сводится к нормированию коэффициента естественного освещения. Согласно СП 52.13330.2016 для работ, выполняемых в лаборатории и относящихся к точным освещенности должен быть не менее 1,5 % [43].

Искусственное освещение нормируется в единицах освещенности – люксах (лк). Выбор освещенности производится в соответствии со СП 52.13330.2016. По санитарным нормам освещенность должна быть 300 лк, при этом используются люминесцентные лампы типа ЛБУ. Они позволяют создать искусственный свет, приближающийся к естественному, по сравнению с другими лампами экологичны и благополучны с генетической точки зрения.

В помещениях, в которых недостаточно естественного света и для освещения помещений и оборудования в темное время суток предусмотрено искусственное освещение. По функциональному назначению искусственное освещение подразделяется на рабочее, дежурное и аварийное. Рабочее оборудование оснащено взрывозащитными светильниками типа НОБ-300.

Искусственное освещение в помещениях для эксплуатации ПЭВМ должно осуществляться системой общего равномерного освещения. Освещенность на поверхности стола в зоне размещения рабочего документа должна составлять 300 - 500 лк. Освещенность поверхности экрана не должна быть более 300 лк. Показатель ослепленности для источников общего искусственного освещения в производственных помещениях не должен быть больше 20. Яркость лампы общего освещения в зоне углов излучения от 50 до 90 градусов с вертикалью в продольной и поперечной плоскостях должна составлять не более 200 кд/м², защитный угол светильников должен быть не менее 40 градусов [44].

6.7 Выявление опасных факторов в научно-исследовательской лаборатории (при разработке и эксплуатации научного исследования).

6.7.1 Пожарная безопасность

Пожарная опасность на переработки нефти, транспортировки и подготовки нефтепродуктов обусловлена наличием горючих легковоспламеняющихся жидкостей и газов.

Лаборатория кафедры топлива относится к невзрывоопасным по степени пожароопасности – к категориям «А» – производства, связанные с обращением с легковоспламеняющимися жидкостями, а также обработкой негорячего материала согласно [45].

Повышенная пожарная опасность объектов нефтяной промышленности определена такими факторами, как наличие нефтяных паров в воздушной среде производственных помещений и технологических площадок; высокая температура и давление нефтепродуктов; наличие электроэнергии в электрооборудовании и электроприборах.

Ответственные лица за пожарную безопасность обязаны обеспечить помещения ИЛ первичными средствами пожаротушения согласно нормам.

В качестве первичных средств пожаротушения применяются ручные огнетушители, кошма или асбестовое полотно, песок, внутренние пожарные краны.

Средства пожаротушения должны содержаться всегда в исправном и чистом состоянии, они не могут использоваться для других целей, не связанных с ликвидацией пожара. Первичные средства пожаротушения следует размещать вблизи мест наиболее вероятного их применения (на виду) с обеспечением к ним доступа. При этом целесообразно огнетушители размещать не выше 1,5 м от пола; огнетушители устанавливать на подвесном кронштейне так, чтобы инструкции и пиктограммы были обращены наружу и хорошо видны.

Устанавливаемые огнетушители должны быть защищены от возможных повреждений при аварии; прямых солнечных лучей; повышенной влажности; агрессивной среды.

К средствам индивидуальной защиты относятся: противогаз, респираторы, защитные накидки, маски; противопожарное полотно, диэлектрические средства защиты, аптечка.

Не допускается установка огнетушителя вблизи нагревательных приборов, где температура воздуха может превышать 50 °С. Не допускать удары по огнетушителю. По результатам проверки делается отметка в паспорте и «Журнале учета, проверки и состояния огнетушителя».

Согласно Правилам пожарной безопасности все работники и учащиеся образовательного учреждения должны допускаться к работе только после прохождения противопожарного инструктажа, а при изменении специфики работы проходить дополнительное обучение по предупреждению и тушению возможных пожаров в порядке, установленном руководителем организации.

Для изучения правил пожарной безопасности все работники образовательных учреждений должны проходить противопожарный инструктаж: вводный, первичный и повторный.

При проведении вводного инструктажа инструктируемые должны быть ознакомлены с общими мерами пожарной безопасности; возможные причины возникновения пожаров и меры по их предотвращению; практические действия в случае возникновения пожара.

Вводный инструктаж допускается проводить одновременно с инструктажем по охране труда. О проведении вводного противопожарного инструктажа и проверке знаний производится запись в журнале регистрации вводного инструктажа с обязательными подписями инструктировавшего и инструктируемого.

Первичный инструктаж проводится непосредственно на рабочем месте. При этом инструктируемые должны быть ознакомлены с планом эвакуации и порядком действий в случае возникновения пожара; с образцами всех имеющихся в образовательном учреждении первичных средств пожаротушения, оповещения людей о пожаре, а также со знаками безопасности, пожарной сигнализации и связи.

Повторный инструктаж все работники должны проходить не реже одного раза в 6 месяцев. О проведении первичного и повторного инструктажей делается запись в журнале регистрации инструктажей по охране труда.

Проведение противопожарного инструктажа в обязательном порядке должно сопровождаться практическим показом способов использования имеющихся средств пожаротушения.

6.7.2 Термические опасности

Термический ожог – это ожог, который получен при контакте с жидким, твердым или газообразным источником тепла. Такими источниками тепла могут быть раскаленные тела, пар, пламя, горячие жидкости.

В лаборатории используются приборы, которые имеют термическую опасность – сушильный шкаф, электрическая плита, муфельная печь, колбонагреватели, горячие жидкости. Во избежание термических ожогов необходимо избегать прикосновений к наружным поверхностям и дверце, поскольку эти части установок могут иметь повышенную температуру. При извлечении горячих чашек, тиглей необходимо использовать специальные щипцы, рукавицы, обувь, одежду. При расплавлении щелочи и других едких веществ воспользоваться респираторами.

Во избежание поражения электрическим током не прикасаться к поврежденным и неисправным выключателям, штепсельным розеткам, вилкам.

6.7.3 Электробезопасность

В соответствии с ГОСТ 15543-89 (2002) «Изделия электротехнические» все действующие на производстве электрооборудования по способу защиты человека от поражения током подразделяется на 5 классов защиты: 0, 0I, I, II, III. В соответствии с этой классификацией, в качестве мероприятий по

обеспечению безопасности работы с электрооборудованием могут быть приведены следующие: изоляция токоведущих частей, малое напряжение в электрических цепях, защитное заземление, защитное отключение, использование оболочек блокировок для предотвращения возможности случайного прикосновения к токоведущим частям [46].

Требования безопасности при эксплуатации электрооборудования регламентируются, в соответствии с которым не электротехническому персоналу, выполняющему работы, при которых может возникнуть опасность поражения электрическим током, присваивается группа I по электробезопасности.

Присвоение группы I производится путем проведения инструктажа и проверкой приобретенных навыков безопасных способов работы или оказания первой помощи при поражении электрическим током. Присвоение I группы по электробезопасности проводится с периодичностью не реже 1 раза в год.

Научно-исследовательская лаборатория относится к категории «В». Пожарная безопасность обеспечивается системой предотвращения пожара и системой пожарной защиты. Во всех служебных помещениях составлен «План эвакуации людей при пожаре», который регламентирует действия персонала в случае возникновения очага возгорания и указывает места расположения пожарной техники.

Горючими компонентами в помещении являются: химические реагенты, строительные материалы для акустической и эстетической отделки помещений, перегородки, двери, полы, изоляция кабелей и др.

Источниками возгорания могут служить электрические схемы от ЭВМ, приборы, применяемые для технического обслуживания, устройства электропитания, кондиционирования воздуха, где в результате различных нарушений в работе элементы перегреваются, могут возникнуть электрические искры, способные вызвать загорания горючих материалов.

Важную роль в обеспечении безопасности персонала имеют защитные средства и предохранительные приспособления, к которым относятся: шланги

изолирующие; клешни изолирующие и электроизмерительные; указатели напряжения; изолирующие накладки, колпаки и клещи; слесарно-монтажный инструмент с изолированными рукоятками; предупредительные плакаты и знаки безопасности; диэлектрические перчатки, боты, галоши, каски, очки в соответствии с техническим регламентом № 1213 [47].

6.8 Требования к обеспечению взрывобезопасности технических процессов

Согласно требованиям ПБ 09-540-03 производится оценка энергетического уровня и определена категория взрывоопасности технологических блоков установки. В соответствии с требованиями Правил в технологических блоках установки предусмотрены отключающие устройства, средства контроля, управления и противоаварийной защиты с целью обеспечения минимального уровня взрывоопасности процесса.

Для оценки взрывоопасности технологического процесса все технологическое оборудование и коммуникации установки условно разделено на блоки взрывоопасности. Отдельный блок взрывоопасности характеризуется возможностью достаточно быстро отсечь его от остальной части установки запорной и регулирующей арматурой на коммуникациях между блоками. При этом следует учесть, что регулирующая арматура не является идеальным запорным устройством. Поэтому отсечение регулирующей арматуры можно выполнить только первоначально для быстроты операций, затем отсечение продолжают запорной арматурой на соответствующих позициях.

Во взрывоопасных зонах в электроустановках с напряжением до 1000 В применяется заземленная или изолированная нейтраль. В электроустановках напряжением до 1000 В с изолированной нейтралью периодически в процессе эксплуатации, но не реже одного раза в месяц, проверяется звуковая сигнализация устройства постоянного контроля, изоляции и целостность пробивного предохранителя.

Для предупреждения возможности накопления разрядов статического электричества предусмотрено заземление оборудования, трубопроводов. Все электрооборудование, пусковая аппаратура, оборудование, трубопроводы, а так же все металлические части, нормально не находящиеся под напряжением, но могущие под таковым оказаться вследствие нарушения изоляции, заземлены присоединением к контуру.

Здания и сооружения подлежат молниезащите в соответствии с СО 153-34.21.122-2003 для зданий и сооружений, отнесенных к 1 категории молниезащиты. В лаборатории предусмотрена защита зданий, оборудования путем присоединения корпусов установок, и приборов к заземляющему устройству и установкой молниеприемников [48].

6.9 Экологическая безопасность

К отходам производства на установке относятся: отработанные катализаторы - алюмокобальтмолибденовый, ГО-70, ГКД-205, отработанная щелочь.

Таблица 6.2-Сточные воды [49]

Наименование стока	Количество образования сточных вод, м ³ /час	Периодичность выбросов	Куда сбрасывается	Установленная норма содержания загрязнителей в стоках, (мг/л)
Промстоки				
I системы	25	постоянно	в канализацию	400
II системы	19	постоянно	в канализацию	400

Потери катализаторов при выжиге и выгрузке составляют 10-15 %. Организованных выбросов газов в атмосферу на установке нет. Имеются аварийные сбросы газов на факел. Состав выбросов в приложение 1 [50].

Таблица 6.3-Твердые и жидкие отходы

Наименование отходов	Место складирования, транспорт	Периодичность образования	Условие (метод) и место захоронения, обезвреживания, утилизации	Количество (кг/сут, т/год)
1	2	3	4	5
отработанный катализатор алюмокобальтмолибденовый и ГО-70 -при работе на дизельном топливе	в бочки	1раз в 5 лет	на спец. предприятие	26,5-28 т (в одну перегрузку)
- при работе на реактивном топливе	в бочки	1раз в 2года	на спец. предприятие	26,5-28т (в одну перегрузку)
- при работе на дизельном топливе	в бочки	1раз в 4,5 года	на спец. предприятие	28т на одну перегрузку
- при работе на реактивном топливе	в бочки	1раз в 2 года	на спец. предприятие	26,5-28т (в одну перегрузку)

6.10 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

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

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

При возникновении пожара обслуживающему персоналу необходимо:

- производство остановить, на щите нажав кнопку «стоп», что приведет к автоматической отработке программы «стоп»;

- локализовать очаг возгорания, соблюдая все необходимые меры безопасности, сообщить начальнику смены, позвонить по телефону 01;

- тушение электрооборудование и электропроводки осуществляется только после их обесточивания, либо использовать углекислотный огнетушитель.

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

После дезактивации помещение необходимо проветрить. При возникновении пожара необходимо отключить электронагревательные приборы, вентиляцию, убрать огнеопасные вещества в безопасное место, одновременно, по возможности ликвидировать очаг. Все работники лаборатории должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты: противогазы, респираторы, маски, изолирующая защитная одежда, аптечка, перчатки, в соответствии с техническим регламентом № 1213 [47]. При необходимости персонал эвакуируется в безопасное место [51].

Выводы: Проанализировав условия труда на рабочем месте, где выполнялась ВКР. Можно сделать вывод, что исследовательская лаборатория удовлетворяет предъявляемым требованиям и нормам. При соблюдении техники безопасности и правил работы в химической лаборатории работа в лаборатории не повлияет на здоровье работника. Действие вредных и опасных факторов в лаборатории сведено к минимуму. Микроклимат, освещение и уровень шума удовлетворяют 95 требованиям, так же соблюдены все требования по электро- и пожароопасности. При соблюдении описанных в работе правил утилизации отходов, деятельность в лаборатории не представляет опасности для экологии.

Заключение

Окисление дизельной фракции при помощи смеси муравьиной кислоты и пероксида водорода с последующей адсорбционной очисткой позволяет эффективно удалить сернистые соединения. Доказано что степень удаления сернистых соединений составляет до 92% масс. Выяснено, что в ходе процесса окислительного обессеривания протекают реакции деазотирования. Наибольшая степень конверсии азота составляет 30,4 %масс. Процесс позволяет снизить содержание полиароматических углеводородов до значений требуемых в ГОСТ EN 12916. Окисление фракции с помощью окислительных агентов приводит к преимущественному окислению соединений серы и ароматических углеводородов, при этом степень удаления производных бензтиофена и дибензотиофена падает с ростом степени их замещенности. Показаны отличия в реакционной способности серосодержащих соединений в зависимости от степени замещенности. По мере снижения содержания серы в исходном образце снижается степень его обессеривания.

Установлено, что совмещение окислительного обессеривания и гидроочистки является экономически эффективным. Показано, что предлагаемое решение позволит увеличить межрегенерационный цикл катализатора, снизить расход водорода и смягчить условия проведения гидроочистки, из-за предварительного снижения содержания сернистых и азотсодержащих соединений, полиароматических углеводородов.

Экспериментально показано, что конверсия серы при совмещении процесса окислительного обессеривания и гидроочистки гораздо выше, чем при проведении процессов по-отдельности, что подтверждает эффективность совмещения процессов. Рассчитаны термодинамические характеристики сернистых соединений и построена математическая модель. Экспериментальный поиск области оптимума позволил снизить время

контакта до 1500 с и соотношение окислительной смеси в 10 раз при ведении процесса при 70°C и атмосферном давлении.

Предложена технологическая схема блока окислительного обессеривания. На основании лабораторных исследований была предложена конструкция реактора. Рассчитаны материальный и тепловой балансы реактора, его конструктивные размеры, составлена схема автоматизации и подобраны датчики контроля. Размеры реакционной части реактора составляют: длина 1 секции - 2 м, кол-во секций - 5, диаметр реактора - 4,0 м, диаметр рубашки - 4,1 м. Для обеспечения высокой степени конверсии рассчитан расход подводимой окислительной смеси в каждую секцию и выбраны четыре трехлопастных мешалки. Для контроля за процессом десульфуризации в реакционной части реактора разработана схема автоматизации, подобраны датчики и исполнительные механизмы.

Список публикаций студента

№	Наименование работы, ее вид	Характер работы	Выходные данные	Объем, стр.	Соавторы
Статьи, в рецензируемом журнале перечня ВАК:1					
1	Сравнительный анализ способов повышения эффективности процесса гидроочистки дизельного топлива	электронный	Вестник науки Сибири. - 2018 - №. 4(31).	11	Самборская М. А. Дукарт С. А.
Доклады и тезисы докладов, опубликованные в материалах международных и российских конференциях:13					
2	Усовершенствование процесс гидроочистки дизельного топлива	печатный	VIII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием, посвященная 50-летию основания ИХН «Добыча, подготовка, транспортировка нефти и газа».- ИХН СО РАН, 2019г. - Томск: ИХН СО РАН.-	1	-
3	Оптимизация конструктивных и технологических параметров реактора окислительного обессеривания	печатный	Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых, Томск, 20-23 Мая 2019. - Томск: ТПУ, 2019	2	-
4	Десульфаризация и деазотирование в	печатный	73-Я Международная	2	-

	процессе гидроочистки с предварительным окислительным обессериванием		молодежная научная конференция «Нефть и газ -2019», г. Москва		
5	Гидроочистка дизельной фракции с предварительным окислительным обессериванием	печатный	XXII Всероссийская конференции молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов, Нижний Новгород, 23-25 Апреля 2019. - Нижний Новгород: ННГУ, 2019	1	-
6	Сравнительный анализ технологий обессеривания дизельного топлива	печатный	XXIII Международном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр»	3	-
7	Исследование группового углеводородного состава дизельной фракции в процессе окислительного обессеривания	печатный	<ul style="list-style-type: none"> XIV Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке». г. Томск, ТПУ. 21-24 мая 2018 	2	-
8	<ul style="list-style-type: none"> Исследование зависимости изменения содержания ароматических и гетероатомных групп соединений в дизельной фракции в 	печатный	Достижения молодых ученых: химические науки: сборник тезисов III Всероссийской молодежной конференции, Уфа,	5	Кривцова К.Б.

	процессе окислительного обессеривания		16-19 Мая 2018. - Уфа: РИЦ БашГУ, 2018 - С. 90-94		
9	<ul style="list-style-type: none"> Исследование изменения группового состава гетероатомных серосодержащих соединений дизельной фракции в процессе гидроочистки в сочетании с процессом окислительного обессеривания 	печатный	<ul style="list-style-type: none"> XXVIII Менделеевская конференция молодых ученых, г. Новосибирск, 13-18 Мая 2018. - Новосибирск: НГУ, 2018 - С. 63 	1	-
10	Удаление серосодержащих соединений из дизельной фракции в процессе окислительного обессеривания	печатный	<p>XXII Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», г. Томск, ТПУ, 2-7 Апреля 2018. - Томск: Изд-во ТПУ, 2018 - Т. 2 - С. 379-381</p>	3	-
11	Исследование изменения содержания ароматических углеводородов в дизельной фракции в процессе гидроочистки	печатный	<p>Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, Томск, 29 Мая-1 Июня 2017. - Томск: Изд-во ТПУ, 2017 - С. 274-275</p>	2	-

12	Изменение состава дизельных фракций в процессе гидроочистки	печатный	XXVII Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов, Уфа, 23-28 Апреля 2017. - Уфа: "Издательство "Диалог", 2017 - С. 67	1	-
13	Сравнительный анализ технологий обессеривания дизельного топлива	печатный	Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 7 т., , Томск, 23-26 Апреля 2019. - Томск: ТПУ, 2019 - Т. 2. Химия - С. 27-29	3	-
14	Усовершенствование промышленного способа обессеривания дизельной фракции	печатный	Молодая нефть: материалы VI Всероссийской молодежной научно-технической конференции нефтегазовой отрасли, Красноярск, 13 Апреля 2019. - Красноярск: СФУ, 2019 - С. 122-124	3	-

Список литературы

- 1) Производство дизельного топлива в России — итоги 2016 года. Обзор // Российский бизнес-журнал. URL: <https://is.gd/7DyCb7> (дата обращения 10.10.2018).
- 2) ГОСТ 32511-2013 (ЕН 590:2009) Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. — Введ. 2015-01-01. — М.: Изд-во стандартов, 2014. — с. 16.
- 3) Ron Gatan, Paul Theron Barger, Visnja Gembicki. Oxidative desulfurization: a new technology for ULSN//Prepr. Pap.-am. Chem. Soc.. div. Fuel chem. -2004. —V.49(2). —577 p.
- 4) Долматов Л.В.. Ольков П.Л. Товароведение нефтяных и нефтехимических продуктов: учебное пособие. —Уфа: Изд-во УТНТУ.1998. —с. 195.
- 5) Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Влияние азотистых соединений нефти на образование агрегатов асфальтенов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327. № 3. —с.119–126.
- 6) Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Аюрова А.М. Низкомолекулярные азотсодержащие основания высокопарафинистой нефти // Известия Томского политехнического университета. 2012. —Т. 320. № 3. — с. 137-139.
- 7) James G. Speight. Refining Processes // The Refinery of the Future. — 2011. —V.12. —p.303-318.
- 8) Баклашкина К. А., Самборская М.А., Дукарт С.А. Сравнительный анализ способов повышения эффективности процесса гидроочистки дизельного топлива [Электронный ресурс] // Вестник науки Сибири: электронный научный журнал / Томский политехнический университет (ТПУ). 2018. — № 4 (31). — с. 147-157.

9) Солодова Н. Л. Гидроочистка топлив: учебно-методическое пособие Казанский государственный технологический университет (КГТУ). - Казань: Изд-во КГТУ, 2008. — 104 с.

10) Bösmann A., Datsevich L., Jess A. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids // Chem. Commun. 2001. — V. 24. № 24 – p. 2494–2495.

11) Shujiro Otsuki, Takeshi Nonaka, Noriko Takashima. Oxidative desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by oxidation and solvent extraction // Energy&Fuels. 2000. — V. 14. — p. 1232-1239.

12) Fa Tang Li, Ying Liu, Zhi-min Sun. Deep Extractive Desulfurization of Gasoline with $x\text{Et}_3\text{NHCl}\cdot\text{FeCl}$ Ionic Liquids // Energy&Fuels. 2010. — V. 24. — № 8. — p. 4285–4289.

13) Смирнов В.К., Ирисова К.Н., Талисман Е.Л. Новые катализаторы гидрооблагораживания нефтяных фракций и опыт их эксплуатации // Катализ в промышленности. 2003. — № 2. — с. 30-36.

14) Lu H., Gao J., Jiang Z., Jing F., Yang Y., Wang G., Li C. //J. Catal. 2006. —V. 239, № 2, —p. 369-375.

15) Yunming Fang, Haoguan Hu. Catalysis Commun. 2007, —V. 8, № 5, — p. 817—820.

16) Sami H. Ali, Dina M. Hamad, Bader H. Albusairi and Mohamed A. Fahim. Removal of Dibenzothiophenes from Fuels by Oxydesulfurization// Energy Fuels. 2009. —V. 23 (12), —p. 5986–5994.

17) Khare GP Engelbert DR.Cass BW. US Patent 5,914,292.

18) Khare GP Engelbert DR.Cass BW. US Patent 6,056,871.

19) Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов/ С.А. Ахметов - Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.

20) Установка обессеривания дизельного топлива и бензина [Электронный ресурс]: ГорМаш. Технология нефтепереработки, 2018. URL: <http://www.oil-solutions.ru/obesserivanie> (дата обращения: 15.05.2020)

21) Meille V., Shulz E., Lemaire M., Vrinat M. Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study // *Appl. Catal. A: General*, 1999, v. 187, № 2, p. 179—186.

22) Анисимов А.В., Тараканова А.В.// *Российский химический журнал*. 2008. В.12. №4. С.32-40.

23) Кужаева А. А., Берлинский И.В. Способы окислительного обессеривания нефтепродуктов // *Проблемы соврем. науки и образования*. 2016. № 9 (51). С. 13-15.

24) Jae Hyung Kim, Xiaoliann Ma. Kinetics of two pathways for 4,6-dimethyl dibenzothiophene hydrodesulfurization over NiMo, CoMo sulfide, and Nickel phosphide catalysts // *Energy&Fuels*. – 2005. – V. 19. – pp. 353–364

25) Леффлер У. Л., *Переработка нефти : пер. с англ. — М : Олимп-Бизнес*, 2009. - 224 с.

26) Патент РФ № 0002607925/8, 11.01.2017

27) Patent WO №2017/018905, 02.02.2017

28) Shulz H., Bohringer W., Waller P., Ousmanov F. Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics // *Catal. Today*, 1999, v. 49, № 1-3, p. 87—97.

29) Ramirez-Verduzco L.F., Torrez-Garcia E., Gomez-Quintana R., Gonzalez-Pena V., Murrieta-Guevara F. *Catal. Today*, 2004, v. 98, № 1-2, p. 289—294.

30) Gutierrez J., Fuentes G. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al₂O₃-H₂O₂ system: The effect of system parameters on catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*. 2008. V. 334. P. 366 – 373.

31) Кривцова К. Б., Кривцов Е. Б. Удаление сернистых соединений из дизельной фракции комбинацией окисления и экстракции // *Известия томского политехнического университета*. – 2011. – В. 319. – № 3. – С. 116-120.

32) Боресков Г.К. Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. – Новосибирск: Наука.1970. — с. 5–15.

33) Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.М. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности.- Л.: Химия, 1974. - 343 с.

34) Ю.И. Дытнерский. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию/Под ред. Ю.И. Дытнерского. - М.: Альянс, 2015. – 496 с.

35) АТК 24.201.17-90 Мешалки. Типы, параметры, конструкция, основные размеры и технические требования

36) Лацинский А.А, Толчинский А.Р. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры. Справочник. – Л.: Машиностроение, 1970. – 752 с.

37) Ахметов С. А., Ишмияров М. Х., Кауфман А. А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: учебное пособие - СПб: Недра, 2009. — 828 с.

38) Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 16.12.2019)

39) ГН 2.2.5. 1313-18. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны [Электронный ресурс]. -Электрон. дан. URL: https://www.rospotrebnadzor.ru/documents/details.php?ELEMENT_ID=9967, свободный. – Дата обращения: 18.04.2020

40) ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением N 1). – М.: Стандартинформ, 2008. – 50 с.

41) СанПиН 2.2.4.3359-16. Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах [Электронный ресурс]. -Электрон. дан. URL: <http://docs.cntd.ru/document/420362948>, свободный. – Дата обращения: 18.04.2020

42) ГОСТ ИСО 10816-1-97. Вибрация. Контроль состояния машин по результатам изменений вибрации на невращающихся частях [Электронный

ресурс]. -Электрон. дан. URL: <http://vsegost.com/Catalog/12/1237.shtml>, свободный. – Дата обращения: 18.04.2020

43) СП 52.13330.2016. Свод правил «Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95*» [Электронный ресурс]. -Электрон. дан. URL: <http://docs.cntd.ru/document/456054197>, свободный. – Дата обращения: 18.04.2020

44) ГОСТ 12.1.003 – 15. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация [Электронный ресурс]. -Электрон. дан. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200136071>, свободный. – Дата обращения: 18.04.2020

45) СНиП 2.01.02-85*. Противопожарные нормы [Электронный ресурс]. -Электрон. дан. URL: <https://dokipedia.ru/document/5068237>, свободный. – Дата обращения: 18.04.2020

46) ГОСТ Р 12.1.019-2009 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты» [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL:<http://vsegost.com>, свободный. – Дата обращения: 18.04.2020 г.

47) Технический регламент о безопасности средств индивидуальной защиты от 24 декабря 2009г. № 1213 (с изменениями от 20 декабря 2010 года).

48) ГОСТ 12.1.010-76. ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования. (С изменением №1) [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <https://dokipedia.ru/document/4272636>, свободный. – Дата обращения: 18.04.2020 г.

49) ГОСТ 12.1.007 – 76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями N 1,2). – М.: Стандартинформ, 2007. – 7 с. 118

50) Классификация источников выбросов вредных веществ и характеристика основных загрязнителей атмосферы [Электронный ресурс].

М., 2006-2017. URL: <http://bibl.tikva.ru/base/B1247/B1247Part26-199.php>, свободный. – Дата обращения: 18.04.2020 г.

51) ГОСТ Р 22.0.02 – 16. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Термины и определения [Электронный ресурс]. М., 2006-2017. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200139176>, свободный. – Дата обращения: 18.04.2020 г.

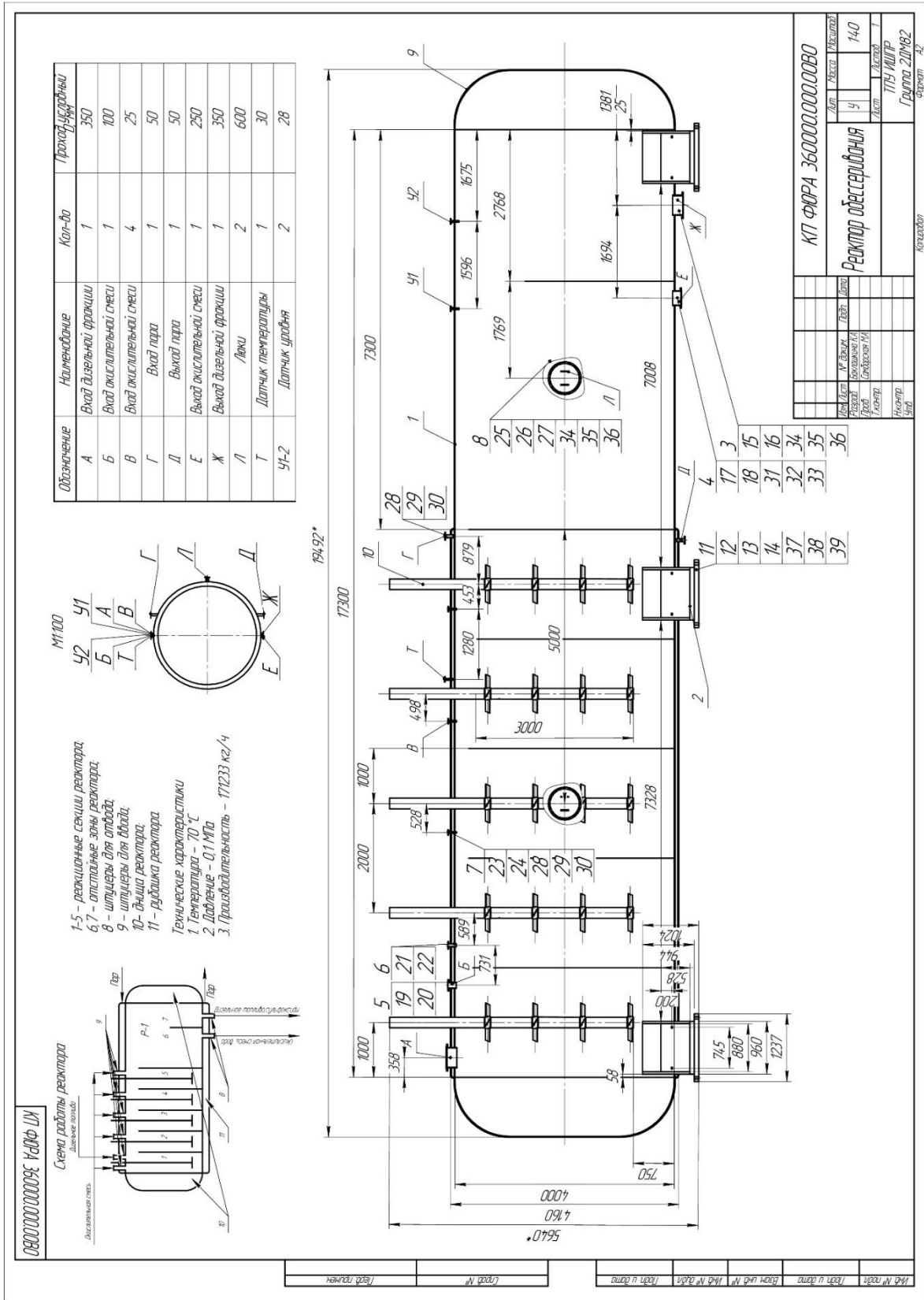
Приложение 1

Выбросы в атмосферу

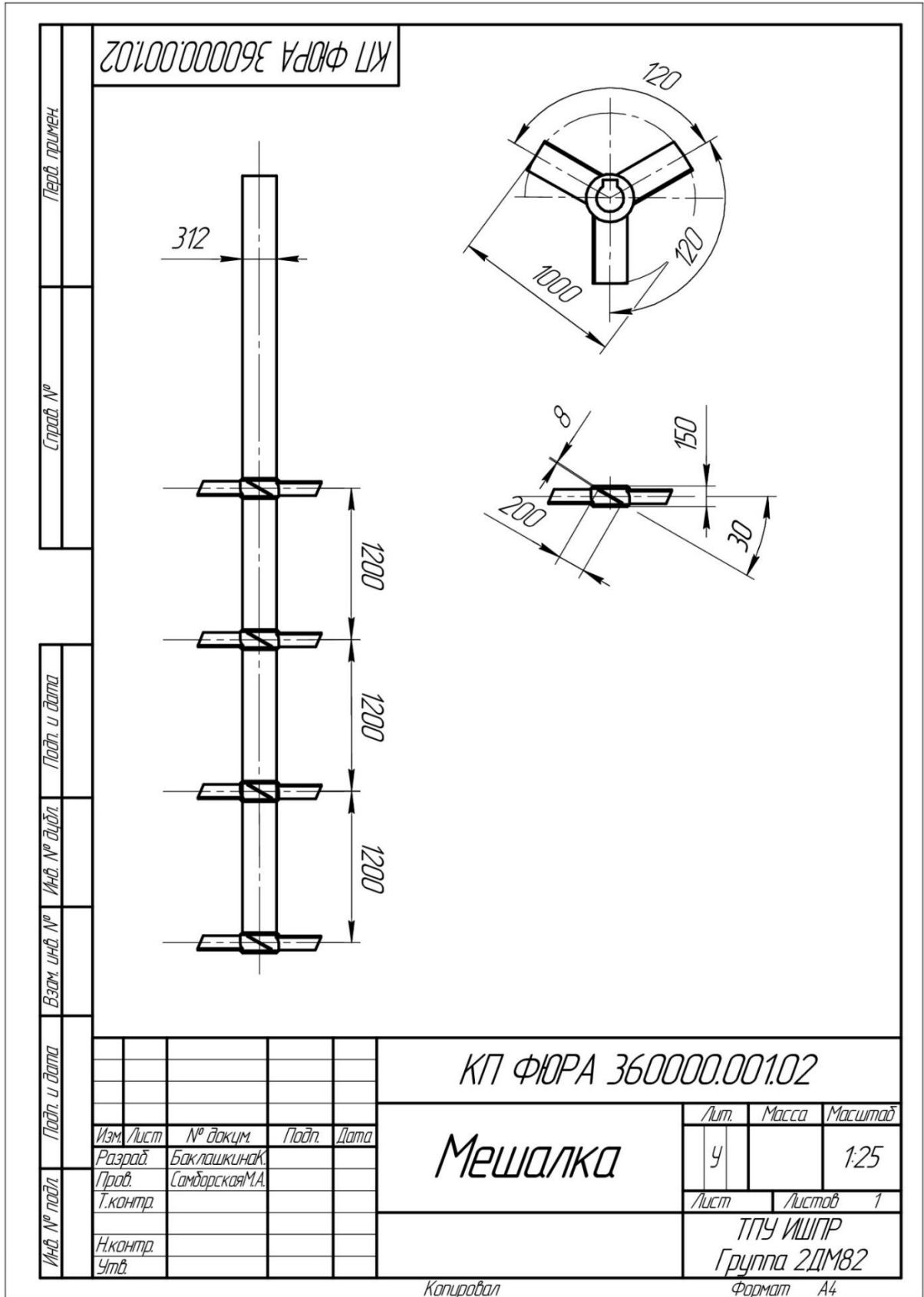
Наименование сброса	Установленная норма выброса вредных веществ в атмосферу, г/сек
1	2
Компрессорная циркуляционная газа:	
В-1:	
-углеводороды C1-C10	0,372
- сероводород	0,011
В-2:	
-углеводороды C1-C10	0,42
- сероводород	0,007
Помещение коллекторов	
В-3:	
-углеводороды C1-C10	0,2
- сероводород	0,006
В-4:	
-углеводороды C1-C10	0,192
- сероводород	0,006
Горячая насосная	
В-7	
-углеводороды C1-C10	0,339
углеводороды C1-C10	0,733
Помещение емкостей	
В-9:-углеводороды C1-C10	0,25
- сероводород	0,006
Газоотводная труба А-3:	
- углерода оксид	3,174
- серы диоксид	0,848
Дымовая труба П-1:	
- серы диоксид	2,228
- углерода оксид	0,588
- азота оксид	1,175
- азота диоксид	0,065
- метан	0,136
-пыль неорганическая	0,0004
-ванадия пятиокись	0,002

Дымовая труба П-2:	
- серы диоксид	2,228
- углерода оксид	0,588
- азота оксид	1,175
- азота диоксид	0,065
- метан	0,136
-пыль неорганическая	0,0004
-ванадия пятиокись	0,002
Дымовая труба П-3,4:	
- серы диоксид	1,001
- углерода оксид	0,588
- азота оксид	1,175
- азота диоксид	0,065
- метан	0,136
-пыль неорганическая	0,0004
-ванадия пятиокись	0,002
Дымовая труба П-2:	
- серы диоксид	2,228
- углерода оксид	0,588
- азота оксид	1,175
- азота диоксид	0,065
- метан	0,136
-пыль неорганическая	0,0004
-ванадия пятиокись	0,002
Дымовая труба П-3,4:	
- серы диоксид	1,001

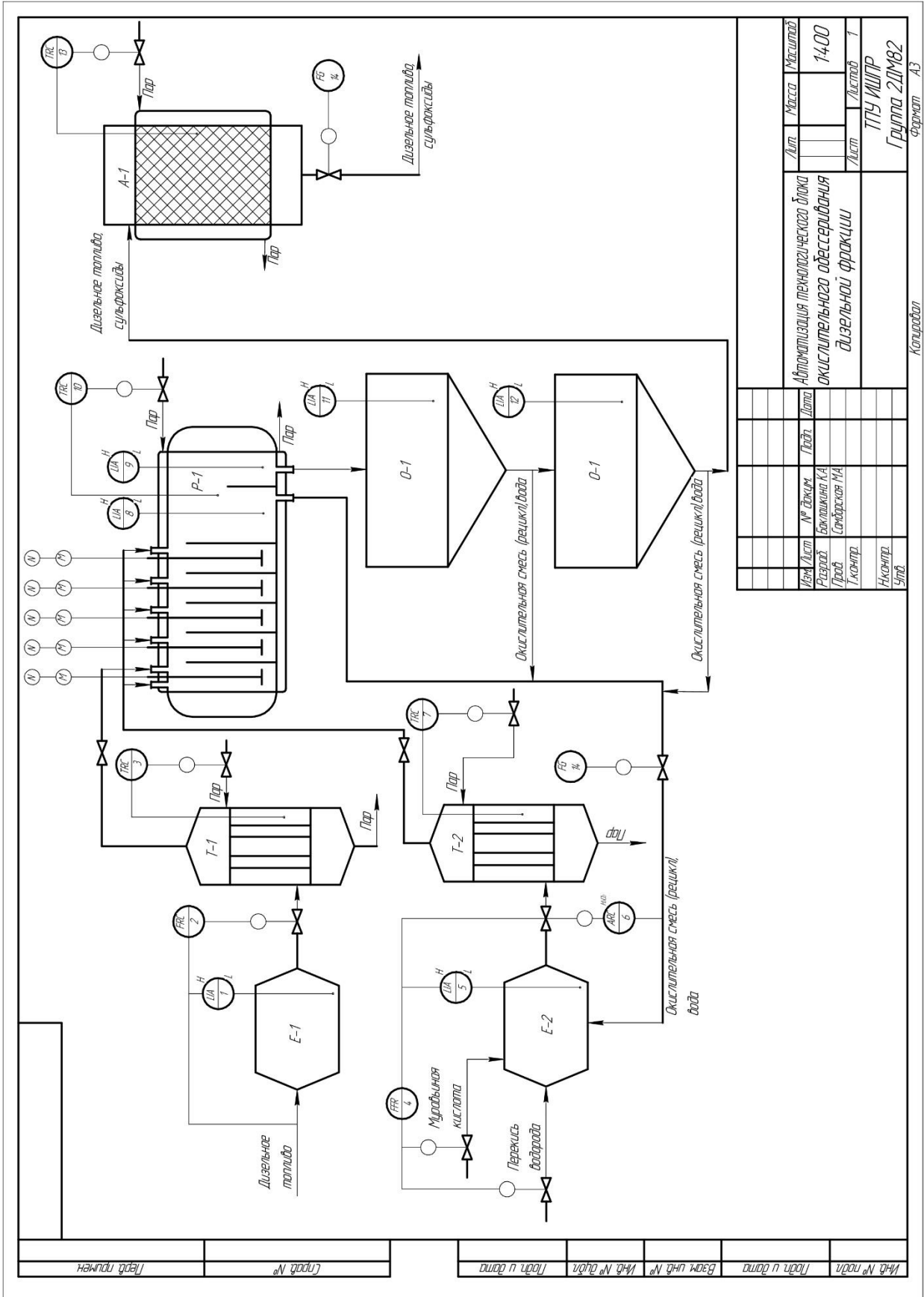
Реактор десульфуризации



Мешалка



Автоматизация реактора десульфуризации



Изд. № подл.	Изд. № техн.	Изд. № экип.	Изд. № техн.
Лист и дата	Лист и дата	Лист и дата	Лист и дата

Изд. № подл.	Изд. № техн.	Изд. № экип.	Изд. № техн.
Лист и дата	Лист и дата	Лист и дата	Лист и дата
Масса	Масса	Масса	Масса
1400			
Автоматизация технологического блока окислительно-адсорбционного дизельной фракции			
ТТУУ ИШПР			
Группа 2ДМ82			
формат А3			

Копировать

5 Design of the process and the main apparatus

The reactor for the process must meet the following requirements: equipped with agitator for homogenization, made of corrosion-resistant material, must have a zone of primary settling and a tank jacket for heating the reaction part. Since the process was not implemented in industry, we took the alkylation process as a prototype, since it is carried out in a horizontal reactor, and the design is updated in relation to the process of oxidative desulfurization.

The reactor is represented by a hollow horizontal cylinder in order to ensure intensive blending of the oxidizing mixture and raw materials (Fig. 5.1). An oxidizing mixture is delivered to each section, the excess will allow maintaining a given degree of sulfur conversion. Diesel fuel enters in section 1, the resulting emulsion flows through the partition from one section to another. The settling part provides for the separation of the oxidizing mixture from hydrocarbons. The oxidation product and diesel fuel flow to the hydrotreatment unit through the last baffle. The heat necessary for carrying out the reaction with a given degree of conversion is provided through the jacket with superheated steam.

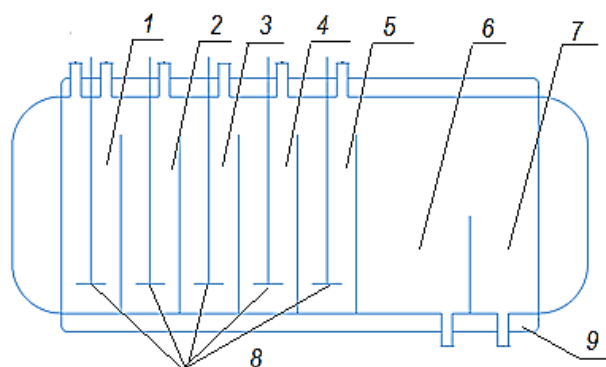


Figure 5.1 - Scheme of a horizontal cascade reactor:

1-5 - sections of the reactor; 6, 7 — sedimentary zones; 8 - mixers; 9 – shirt

Let us take the reactor productivity $P = 1.5$ million t / g = 171233 kg / h of raw materials, the composition of which is given in table 5.1.

Table 5.1 - The composition of the raw materials

	C2BT	C3BT	C4BT	DBT	1DBT	2DBT	mercaptans, sulfides
Containing, % wt.	0,062 7	0,040 1	0,017 7	0,031 3	0,034 9	0,013 1	1,5302
Consumption, kg / h	107	69	30	54	60	22	2620

	C ₁₆ H ₁₅ N	C _{12,5} H ₂₇	Σ	H ₂ O ₂	CH ₂ O ₂	OM
Containing, % wt.	0,543	97,727	100	41,7	58,3	100
Consumption, kg / h	930	167341	171233	4739,7	6635,6	11375,3

The ratio of raw materials: Oxidation mix is 1: 3,84. Then the amount of oxidation mix that must be delivered to the reactor:

$$G_{OM} = \frac{96}{25} \cdot 2962 \cdot \left(\frac{41,7 \cdot 66}{100} + \frac{58,3 \cdot 78}{100} \right) = 383063,57 \frac{kg}{h}$$

where G_{OM} is the amount of oxidizing mixture in the feedstock, kg/h.

The composition of the feed to the reactor, taking into account the oxidizing mixture, is given in table 5.2.

Table 5.2 - The composition of the raw materials, taking into account the excess amount of the oxidizing mixture

	C2BT	C3BT	C4BT	DBT	1DBT	2DBT	mercaptans, sulfides	C ₁₅ H ₂₇ N	C _{12,5} H ₂₇	H ₂ O ₂	CH ₂ O ₂	Σ
Containing, % wt.	0,00 06	0,00 04	0,00 02	0,00 03	0,00 03	0,00 01	0,01 43	0,00 51	0,91 64	0,02 60	0,03 63	1,0
Consumption, kg / h	107	69	30	54	60	22	2620	930	167341	4739,7	6635,6	182608

We accept that in the reaction zone there are 5 sections - consecutive and equal in size. The reactor is connected with a settling zone for the oxidizing mixture. Table

5.3 shows the calculated reduction in the concentration of the oxidizing ability of the mixture in sections of the reactor.

Table 5.3 - Reducing the concentration of acid in the reactor sections

Section	H ₂ O ₂		CH ₂ O ₂	
	Decline	Medium	Decline	Medium
1	1	29,5	1	79,5
2	1,5	28,25	1,5	78,25
3	1,5	26,75	1,5	76,75
4	1,5	25,25	1,5	75,25
5	1,5	23,75	1,5	73,75

We take the reaction temperature $T = 343$ K. We assume that hydrocarbons and the oxidizing mixture are also loaded into the reactor at a temperature $T = 343$ K. In the future, when calculating all sections of the reactor, we assume that the hydrocarbon part of the fuel does not enter into reaction, therefore, their number in the process remain unchanged. The degree of conversion of sulfur and nitrogen-containing compounds is taken (% wt.):

C2BT	C3BT	C4BT	DBT	1DBT	2DBT	mercaptans, sulfides	C ₁₅ H ₂₇ N
63	63	13	63	63	13	97	17

5.1 The calculation of the horizontal desulfurization reactor

5.1.1 Calculation of the first section

Material balance. According to the reactor operation scheme (Figure 5.1), in all five sections the oxidizing mixture enters in parallel and equal flows, and all the raw materials enter only the first section in order to provide the necessary contact time for the greatest degree of conversion.

The composition of the load of the first section of the reactor is presented in table 5.4.

Table 5.4 - The composition of the load of the first section

Components	M, kg/kmol	Quantity			Composition, molarfraction
		kg/h	m ³ /h	kmol/h	
C2BT	162	68	0,081	0,42	0,003

C3BT	174	43	0,051	0,25	0,002
C4BT	188	4	0,004	0,02	0,000
DBT	184	34	0,039	0,18	0,001
1DBT	198	38	0,044	0,19	0,001
2DBT	212	3	0,003	0,01	0,000
Mercaptans, sulfides	118,2	2542	3,007	21,50	0,133
C ₁₆ H ₁₅ N	177	158	0,178	0,72	0,004
Fresh oxidizing mixture	73	133	0,094	1,8	0,011
Oxidation mixture recycling	73	10105	7,161	138,4	0,846
		∑	13127	11	163,54
					1

Table 5.5 shows the composition of hydrocarbons leaving the first section.

Table 5.5 - the composition of hydrocarbons leaving the first section

Components	ρ^{20} , kg/m ³	M, kg/kmol	Quantity			Composition, molar fraction
			kg/h	m ³ /h	kmol/h	
C2BTs	920,3	200	34,0	0,0369	0,2	0,105
C3BTs	938	214	21,7	0,0232	0,1	0,063
C4BTs	943,2	228	1,5	0,0016	0,0	0,004
DBTs	934	178	13,6	0,0145	0,1	0,047
1DBTs	943,1	190	11,4	0,0120	0,1	0,037
2DBTs	942,9	204	0,9	0,0009	0,0	0,003
Sulfones of mercaptans, sulfides	922,2	133	2287,4	2,4804	17,2	10,635
C ₁₆ H ₁₅ NO	966	237	79,0	0,0818	0,3	0,206
C2BT	838	162	34,0	0,0406	0,2	0,130
C3BT	848	174	21,7	0,0256	0,1	0,077
C4BT	857,8	188	2,3	0,0027	0,0	0,008
DBT	860,5	184	20,4	0,0237	0,1	0,068
1DBT	868,3	198	26,5	0,0305	0,1	0,083
2DBT	876	212	2,0	0,0023	0,0	0,006
Mercaptans, sulfides	845,2	118,2	254,2	0,3007	2,2	1,330
C ₁₆ H ₁₅ N	890	177	79,0	0,08880	0,4	0,221
Oxidation mixture recycling	1411	73	10228	7,2486	140,1	86,634
H ₂ O	1411	73	10	0,01	0,6	0,076
		∑	13127,39	10	161,72	100

Thermal load of the first section. According to the previously accepted condition, all external and internal material flows of the reactor have a temperature $T = 343 \text{ K}$, therefore, we take the heat load of the section, without compromising the accuracy of the calculation, to be equal to the heat that is consumed during the desulfurization process (Table 5.6).

Table 5.6 - Thermodynamic quantities

Reactions	$\Delta G, \text{ J/mol}$	$\Delta G, \text{ kJ/mol}$	$\Delta H, \text{ kJ/kg}$
2BT	-377585.8	-377.6	-421.07
3BT	-578235.1	-578.2	-621.92
4BT	-367427.4	-367.4	-410.89
DBT	-129597.6	-129.6	-137.82
1DBT	-129597.6	-129.6	-137.82
2DBT	-129597.6	-129.6	-137.83
Mercaptan	-424807.1	-424.8	-557.6
Nitrogen containing compound	-1040000.0	-1040.0	-77.39
ΔH depending on the mass composition, kJ / kg			-964.81

Assuming that the heat of the main desulfurization reaction is 80% of the heat load in the section load Q_1 , we obtain

$$Q_1 = \frac{-964.81 \cdot 13127.39}{0.8} = -15831718 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = -4397,698 \text{ kW}$$

Pressure in the first section. According to the found heats of evaporation of pure components at $T = 343 \text{ K}$, using Unisim software, we find the heat of vaporization r / m of the vapor mixture by the rule of additivity. The entire calculation is summarized in table 5.7.

Table 5.7 - Calculation of heat of evaporation

Components	y_i , mole fraction	r , kJ/mol
C2BT	0,003	61786,12
C3BT	0,002	
C4BT	0,001	
DBT	0,001	
1DBT	0,001	

2DBT	0,001	
Mercaptans, sulfides	0,109	
C ₁₆ H ₁₅ N	0,021	
Fresh oxidizing mixture	0,009	49222,81
Oxidation mixture recycling	0,714	
Sum	r' _m =44154,63 kJ/mol	

The amount of hydrocarbon vapor generated in the first section is 358.6 kmol/h.

The volume of acid and hydrocarbons in the first section. We take the volumetric flow rate equal to 10 h⁻¹, then the volume of acid in the section is 0.7 m³.

Knowing that the ratio of the volume of the oxidizing mixture to the volume of hydrocarbons in the first section is $\alpha = 0.04$, we find the volume of hydrocarbons in the section:

$$V_{y1} = \frac{0.7}{0.04} = 19.8 \text{ m}^3$$

The total volume of acid and hydrocarbons in the section:

$$V_1 = 19.8 + 0.7 = 20.5 \text{ m}^3$$

We find the residence time of the mixture of hydrocarbons and the oxidizing mixture (contact time) in the first section as the ratio of the volume to the volume of the mixture entering the first section, which is 6 minutes.

Dimensions of the first section.

In reaction vessels of a capacitive type, if the liquid mixture of the reacting substances does not foam, the degree of filling is $\phi = 0.7 - 0.85$. We take $\phi = 0.85$. Then the total volume of the first section is 24.1 m³.

Taking the length of the section $L = 2 \text{ m}$, we find the diameter of the apparatus

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot V_{p1}}{\pi \cdot l}} = 3,9 \text{ m}$$

We accept $D = 4.0 \text{ m}$.

As indicated above, all five reaction sections of the apparatus will have the same dimensions: $D = 4.0 \text{ m}$, $L = 2 \text{ m}$.

5.1.2 Calculation of the second section

Material balance. Table 6.8 shows the mass and volume values of the loading components of the second section taking into account the concentration of hydrogen peroxide and formic acid.

Table 5.8 - Mass and volume quantities of loading components of the second section

Components	Quantity		
	kg/h	m ³ /h	kmol/h
C2BT	34	0,041	0,21
C3BT	22	0,026	0,12
C4BT	2	0,003	0,01
DBT	20	0,024	0,11
1ДБТ	26	0,031	0,13
2DBT	2	0,002	0,01
Mercaptans, sulfides	254	0,301	2,15
C ₁₆ H ₁₅ N	79	0,089	0,36
Fresh oxidizing mixture	5,92	0,004	0,08
Oxidation mixture recycling	10227,81	7,249	140,11
Σ	10674	8	143

From table 5.8 it follows that the ratio of the volumes of the oxidizing mixture and hydrocarbons in the second section α_2 is 0.04.

The amount of oxidation products formed in the second section will be 10674 kg / h.

The amount of the unreacted oxidizing mixture is 430.1 kg / h.

Table 5.9 shows the composition of heteroatomic hydrocarbons leaving the second section.

Table 5.9 - Composition of hydrocarbons leaving the second section

Components	Quantity		
	kg/h	m ³ /h	kg/h
C2BTs	11,0	0,0120	0,055
C3BTs	7,1	0,0075	0,033
C4BTs	0,8	0,0008	0,003

DBTs	8,4	0,0090	0,047
1DBTs	8,3	0,0088	0,044
2DBTs	0,6	0,0007	0,003
Sulfones of mercaptans, sulfides	203,3	0,2204	1,528
C ₁₆ H ₁₅ NO	73,7	0,0763	0,311
C2BT	20,4	0,0243	0,126
C3BT	13,0	0,0154	0,075
C4BT	1,4	0,0016	0,007
DBT	12,2	0,0142	0,066
1DBT	18,5	0,0214	0,094
2DBT	1,4	0,0016	0,007
mercaptans, sulfides	25,4	0,0301	0,215
C ₁₆ H ₁₅ N	0,0	0,0000	0,000
Oxidation mixture recycling	10243,7	7,2599	140,325
H ₂ O	24,6	0,0246	1,366
Σ	10674	7,7	144

Thermal load of the second section. It is calculated in the same way as for the first section, it is - 3575.8 kW.

The residence time of the mixture of hydrocarbons and acid in the second section

The total volume of the second section is the same as the first: $VP_2 = VP_1 = 24.1$ m³. When the degree of filling $\phi = 0.85$, the volume of the mixture of hydrocarbons and acid will be $V_2 = 20.5$ m³.

The residence time of the mixture (duration of contact) in the second section is 6.1 minutes.

Volumetric feed rate of the oxidizing mixture

The volume of the oxidizing mixture in the second section is 0.7 m³. Hence, the volume of hydrocarbons will be equal to 19.8 m³. The volumetric feed rate of the oxidizing mixture is 9.9 ppm.

5.1.3 Calculation of the third section

All operations are carried out by analogy with the calculation of the second section. Mass and volume quantities of loading components are given in table 5.10.

Table 5.10 - Mass and volume quantities of loading components in 3 sections

Components	Quantity		
	kg/h	m ³ /h	kg/h
C2BT	20,4	0,024	0,126
C3BT	13,0	0,015	0,075
C4BT	1,4	0,002	0,007
DBT	12,2	0,014	0,066
1DBT	18,5	0,021	0,094
2DBT	1,4	0,002	0,007
Mercaptans, sulfides	25,4	0,030	0,215
C ₁₆ H ₁₅ N	0,0	0,000	0,000
Σ	92,4	0,109	0,590
Fresh oxidizing mixture	4,4	0,003	0,061
Oxidation mixture recycling	10248,2	7,263	140,386
Σ	10345	7,370	141,040

The ratio of catalyst volumes to hydrocarbons in the third section is 0.04. The amount of oxidation products formed in the third section is 10,345.8 kg / h. The thermal load of the section is -3465.9 kW. The residence time of the mixture is 6.1 minutes. The volume of the oxidizing mixture is 0.74 m³, and the volumetric feed rate of the oxidizing mixture is 9.8 h⁻¹.

Table 5.11 - Composition of hydrocarbons leaving the third section

Components	Quantity		
	kg/h	m ³ /h	kmol/h
C2BTs	25,2	0,0274	0,126
C3BTs	10,6	0,0113	0,050
C4BTs	1,1	0,0012	0,005
DBTs	10,1	0,0108	0,057
1DBTs	15,5	0,0164	0,081
2DBTs	1,2	0,0012	0,006
Sulfones of mercaptans, sulfides	22,6	0,0245	0,170
C ₁₆ H ₁₅ NO	0,0	0,0000	0,000
DBT	2,4	0,0028	0,013
1DBT	3,7	0,0043	0,019
2DBT	0,3	0,0003	0,001

Oxidation mixture recycling	10252,6	7,2662	140,447
H ₂ O	0,6	0,0006	0,032
Σ	10345,8	7,367	141,006

5.1.4 Calculation of the fourth section

Mass and volume quantities of loading components are given in table 5.12.

Table 5.12 - Mass and volume quantities of the components of the load of the fourth section

Components	Quantity		
	kg/h	m ³ /h	kmol/h
DBT	2,4	0,0028	0,013
C1DBT	3,7	0,0043	0,019
C2DBT	0,3	0,0003	0,001
Σ	6,4	0,0074	0,033
Fresh oxidizing mixture	3,0	0,0021	0,041
Oxidation mixture recycling	10253,0	7,2662	140,447
Σ	10262,0	7,2757	140,520

The ratio of catalyst volumes to hydrocarbons in the fourth section is 0.04. The thermal load of the section is -3437.8 kW. The residence time of the mixture is 6.1 minutes.

The volume of the oxidizing mixture is 0.74 m³, and the volumetric feed rate of the oxidizing mixture is 9.8 h⁻¹.

Table 5.13 - the Composition of hydrocarbons leaving the fourth section

Components	Quantity		
	kg/h	m ³ /h	kg/h
DBs	1	0,0013	0,0066
C1DBTs	2	0,0019	0,0095
C2DBTs	0,1	0,0002	0,0007
DBT	1	0,0014	0,0066
C1DBT	2	0,0021	0,0094
2DBT	0,1	0,0002	0,0007
Oxidation mixture recycling	10256	7,2629	140,4870

H ₂ O	0,1	0,0001	0,0056
Σ	121,7	7,2754	140,5261

5.1.5 Calculation of the fifth section

Mass and volume quantities of loading components are given in table 5.14. The ratio of catalyst volumes to hydrocarbons in the fifth section is 51.9. The thermal load of the section is -3437.2 kW. The residence time of the mixture is 6.1 minutes.

The volume of the oxidizing mixture is 0.74 m³, and the volumetric feed rate of the oxidizing mixture is 10.0 h⁻¹.

Table 5.14 - Mass and volume quantities of the components of the load of the fifth section

Components	Quantity		
	kg/h	m ³ /h	kmol/h
DBT	1,2	0,001	0,007
1DBT	1,9	0,002	0,009
2DBT	0,1	0,0002	0,001
Σ	3,2	0,004	0,017
Fresh oxidizing mixture	1,5	0,001	0,020
Oxidation mixture recycling	10255,6	7,268	140,487
Σ	10260,2	7,273	140,524

Table 6.15 - the composition of hydrocarbons leaving the fifth section

Components	Quantity		
	kg/h	m ³ /h	kmol/h
DBTs	1,3	0,0013	0,007
1DBTs	1,9	0,055	0,010
2DBTs	0,1	0,022	0,001
Oxidation mixture recycling	10257,0	7,269	140,507
H ₂ O	0,3	0,0003	0,02
Σ	10260,4	7,348	140,525

5.2 Material balance of the reactor

Based on the above sectional calculation of the reactor, it is possible to find its overall material balance (Table 5.16).

Table 5.16 - the Material balance of the installation

Steams	Section flow rate, kg / h					Σ in the reactor, kg / h
	1	2	3	4	5	
Input						
C2BT	68	34	20	0	0	122
C3BT	43	22	13	0	0	78
C4BT	4	2	1	0	0	8
DBT	34	20	12	2	1	70
1DBT	38	26	19	4	2	88
2DBT	3	2	1	0	0	7
mercaptans, sulfides	2542	254	25	0	0	2821
C16H15N	158	79	0	0	0	237
Fresh oxidizing mixture	133	6	4	3	1	148
Oxidation mixture recycling	10105	10228	10248	10253	10256	51089
Σ	13127	10674	10345	10262	10260	54668
Output						
C2BTs	34	11	25	0	0	70
C3BTs	22	7	11	0	0	39
C4BTs	2	1	1	0	0	3
DBTs	14	8	10	1	1	35
1DBTs	11	8	15	2	2	39
2DBTs	1	1	1	0	0	3
Sulfones of mercaptans, sulfides	2287	203	23	0	0	2513
C16H15NO	79	74	0	0	0	153
Fresh oxidizing mixture	0	0	0	0	0	0
Oxidation mixture recycling	10228	10244	10253	10256	10257	51237
C2BT	34	20	0	0	0	54
C3BT	22	13	0	0	0	35
C4BT	2	1	0	0	0	4
DBT	20	12	2	1	0	36
1DBT	26	19	4	2	0	51
2DBT	2	1	0	0	0	4

Sulfones of mercaptans, sulfides	254	25	0	0	0	280
C ₁₆ H ₁₅ N	79	0	0	0	0	79
H ₂ O	10	25	1	0	0	36
Σ	13127	10674	10346	10262	10260	54669

5.3 The volume of the settling zone of the reactor

The settling zone is intended for the separation of oxidation products left the 5th section of the reactor with a diesel fraction from the oxidizing mixture (Appendix 1).

Knowing the mass content and density of the liquid components that are left in the 5th section, we find the volumetric amount of the mixture. It will be $R_{m5} = 234.7 \text{ m}^3 / \text{h}$. Taking the settling time $t_0 = 5 \text{ min}$ and the degree of filling $\phi = 0.85$, we find the volume of the sediment zone:

$$V_{p0} = \frac{R_{m5} \cdot \tau_0}{60 \cdot \phi} = 23,0 \text{ m}^3$$

Then the length of the zone will be

$$L_0 = \frac{4 \cdot V_{p0}}{\pi \cdot D^2} = 7,3 \text{ m}$$

5.4 Reactor volume

Next, we find the length of the cylindrical part of the reactor

$$L_c = L_p + L_0 = 17,3 \text{ m},$$

where $L_p = Nl$ is the length of the reaction zone.

The volume of the cylindrical part of the reactor will be equal to

$$V_p = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot L_{\text{ц}} = 217,6 \text{ m}^3$$

Mixer design elements

Mixing of the raw material and the oxidizing mixture is carried out in a flow mixer to create a turbulent flow movement. In the oil refining industry, three-blade mixers are used for this purpose (Appendix 2).

Table 5.16 - The main dimensions of the mixer

Main dimensions	Size ratio
Container diameter	$D=4,0$ m
Stirrer diameter	$d_M=0,25 \cdot D=1,0$ m
The height of the mixer above the bottom	$h_M=0,075 d_M=0,75$ m
Mixer immersion depth	$H_0-h_M=3 \cdot d_M=3,0$ m

The number of mixer blades is 4.

5.5 Thermal balance of the reactor

Based on the data obtained, the thermal balance of the reactor was calculated (Table 6.17).

Table 6.17-Thermal balance of the reactor

Input	Q, kJ/h	Output	Q, kJ/h
Reactor Heat	79158592,07	Foodheat	60072585,78
		Heat loss to the environment	19125382,67
	Σ 79158592,07		Σ 79197968
		Δ	0,05 %

5.6 Calculation of the feed pump

The pump NKB 360/80 TU 26-02-766-84 was selected, which, according to the technical characteristics, will ensure an uninterrupted supply of raw materials. The pump speed is 2950 rpm, flow $360 \text{ m}^3 / \text{h}$, head 80 m.

6 Strength calculation

6.1 Shirt calculation

The heat transfer coefficient is taken equal to $K = 1150 \text{ W} / \text{m}^2 \cdot \text{K}$.

The average design temperature is 374 K, determined depending on the temperature of the steam and the mixture of diesel fuel and the oxidizing mixture entering the reactor.

The heat required to heat the mixture of diesel fuel and the oxidizing mixture is 21988491.64 W, and the heating surface area is 51.1 m². For this, a shirt with a diameter of 4.05 m is required. The heat of vapor condensation (ΔH condition) is 2351.8 kJ / kg. The mass flow rate of steam for heating is 6731.7 kg / h, and the volumetric flow rate is 0.73 m³ / h.

6.2 Calculation of the thickness of the shells

Since the environment is aggressive, we accept steel N70MFV, for which $\sigma = 365$ MPa. Weld factor for the corresponding steel: $\phi = 0.45$. Allowable voltage is 164.25 MPa, and the estimated thickness is 14 mm. According to technical requirements, the shell thickness should be at least 10 mm; we take $\delta = 16$ mm.

6.3. Calculation of the thickness of the bottom

The most rational form for cylindrical apparatuses is elliptical. Elliptical bottoms and covers are made of sheet metal by stamping and can be used in devices with excess pressure up to 10 MPa. Covers and bottoms are selected standard according to tables from the reference literature.

We take the thickness of the cover and bottom equal to the shell thickness $S = 16$ mm.

We select standard steel flanged bottom and cover in accordance with GOST 6533-68, dimensions are presented in table 7.1.

Table 7.1- Cover Dimensions

D, mm	h_1 , mm	h_H , mm	S, mm	F, m ²	V, dm ³	M, kg
4000	80	1000	16	18.35	9344.6	2327.2

6.4 Calculation of the insulation of the apparatus

The thickness of the thermal insulation is found from the equality of the specific heat fluxes through the insulation layer from the insulation surface to the environment. The insulation temperature from the environment was adopted at 15 °C, and the insulation temperature from the apparatus side was 70°C. As the material for thermal insulation, we will choose sovelite (85% magnesia + 15% asbestos), which has a thermal conductivity coefficient $\lambda_i = 0.098 \text{ W / (m K)}$. The thickness of thermal insulation is estimated at 18 mm, we will accept 20 mm.

6.5 Selection of fittings

The dimensions of the fittings are presented in table 7.2.

Table 7.2- Fittings dimensions

Fitting	Accept D_{in} , mm
Dieselin jection	350
Entering an oxidizing mixture in 1 section	100
The introduction of the oxidizing mixture in 2 section	25
Entering the oxidizing mixture in 3 section	25
The introduction of the oxidizing mixture in 4 section	25
Entering the oxidizing mixture in the 5 section	25
Entering steam in a shirt	50
The output of steam from the shirt	50
The output of the oxidizing mixture	250
The output of diesel fuel and oxidation products	350

6.6 Calculation of the dimensions of the support of the apparatus

As a support for this horizontal type apparatus, we choose an OG type support for a concrete foundation, taking into account the mass of the column. We accept a support of type 2 with the number of paws equal to 3.