

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

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование состава и структуры смолисто-асфальтеновых продуктов термолитиза нефтяных масел различного состава

УДК 665.76:665.642

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ82	Шкута Мария Константиновна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Бешагина Е.В.	к.х.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Маланина Вероника Анатольевна	к.э.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ООД ШБИП	Скачкова Лариса Александровна			

По разделу «Иностранный язык»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОИЯ ШБИП	Матвеевко Ирина Алексеевна	Доктор филологических наук		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

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

Томск – 2020 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП (18.04.01)

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС ВПО, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P1	Применять базовые и специальные, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в профессиональной деятельности	Требования ФГОС (ПК1,2,3,19,20), Критерий 5 АИОР (п.1.1), СДИО(п. 1.1, 4.1, 4.3, 4.8)
P2	Применять <i>глубокие</i> знания в области современных технологий химического производства для решения междисциплинарных инженерных задач	Требования ФГОС (ПК7,11,17,18, ОК-8), Критерий 5 АИОР (пп.1.1,1.2), СДИО (п. 1.1, 3.2, 4.2, 4.3, 4.5, 4.6)
P3	Ставить и решать <i>инновационные</i> задачи инженерного анализа, связанные с созданием материалов и изделий, с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии	Требования ФГОС (ПК-1,5,8,9, ОК-2,3), Критерий 5 АИОР (пп.1.2), СДИО (1.2, 2.1, 4.5)
P4	Разрабатывать <i>новые</i> химико-технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование химической технологии, <i>проектировать объекты химической технологии в контексте предприятия, общества и окружающей среды</i>	Требования ФГОС (ПК11,26,27,28), Критерий 5 АИОР (п.1.3) СДИО (п.1.3, 4.4, 4.7)
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области современных химических технологий	Требования ФГОС (ПК4,21,22,23,24,25, ОК-4,6), Критерий 5 АИОР (п.1.4), СДИО (п. 2.2)
P6	Внедрять, <i>эксплуатировать</i> современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды	Требования ФГОС (ПК6,10,12,13,14,15, ОК-6,13,15), Критерий 5 АИОР (п.1.5) СДИО (п. 4.1, 4.7, 4.8, 3.1, 4.6)
<i>Универсальные компетенции</i>		
P7	Демонстрировать <i>глубокие знания</i> социальных, этических и культурных аспектов инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах устойчивого развития	Требования ФГОС (ОК5,9,10,11), Критерий 5 АИОР (пп.2.4,2.5), СДИО (п. 2.5)
P8	<i>Самостоятельно учиться</i> и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК1,2,7,8,12), Критерий 5 АИОР (2.6), СДИО (п. 2.4)
P9	<i>Активно владеть иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности	Требования ФГОС (ОК-14), Критерий 5 АИОР (п.2.2), СДИО (п. 3.2, 3.3)
P10	Эффективно работать индивидуально, в качестве члена и <i>руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать корпоративной культуре</i> организации	Требования ФГОС (ОК-3,4), Критерий 5 АИОР (пп.1.6, 2.3) СДИО (п. 4.7, 4.8, 3.1)

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:

Магистерская диссертация

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

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ82	Шкута Мария Константиновна

Тема работы:

Изучение состава и структуры смолисто-асфальтеновых продуктов термоллиза нефтяных масел различного состава
Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:	31.05.20 г.
--	--------------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Объектами исследования являются масла тяжелых нефтей Русского, Усинского и Зюзеевского месторождений, а также продукты их термоллиза: газ, масла, смолы, асфальтены.</p>
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов,</i></p>	<p>1 Обзор литературы</p> <p>1.1 Общие сведения о тяжелых нефтях: запасы, физико-химические свойства, классификация</p> <p>1.2 Особенности химического состава тяжелых нефтей</p> <p>1.3 Особенности химического состава тяжелых нефтей</p> <p>1.3.1 Полициклические гетероорганические соединения</p>

<i>подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	1.3.2 Смолисто-асфальтеновые вещества 1.4 Преобразование высокомолекулярных компонентов нефти в термических процессах 2 Объекты и методы исследования 2.1 Объекты исследования 2.2 Методика выделения и разделения исходных масел 2.3 Методика проведения термолиза масел и разделения образующихся продуктов 2.4 Физико-химические методы исследования исходных масел и продуктов их термолиза 3 Результаты и их обсуждение 3.1 Характеристика исходных масел 3.2 Состав продуктов термолиза 3.3 Особенности структуры продуктов термолиза масел
--	---

Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	Презентация Раздаточный материал
---	-------------------------------------

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы
(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Маланина Вероника Анатольевна, к.э.н., доцент отделения социально-гуманитарных наук
Социальная ответственность	Скачкова Лариса Александровна, старший преподаватель ООД ШБИП
Иностранный язык	Матвеевко Ирина Алексеевна, доктор филологических наук, доцент ОИЯ ШБИП

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:

1 Обзор литературы
1.1 Общие сведения о тяжелых нефтях: запасы, физико-химические свойства, классификация
1.2 Особенности химического состава тяжелых нефтей
1.3 Особенности химического состава тяжелых нефтей
1.3.1 Полициклические гетероорганические соединения
1.3.2 Смолисто-асфальтеновые вещества
1.4 Преобразование высокомолекулярных компонентов нефти в термических процессах

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	20.01.20 г.
---	--------------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Бешагина Е.В.	к.х.н.		20.01.20 г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ82	Шкута Мария Константиновна		20.01.20 г.

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

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ82	Шкута Марии Константиновне

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

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

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Стоимость сырья и материалов: 11129,2 руб; Специальное оборудование для научных работ: 10325 руб; Фонд оплаты труда: 1414272 руб;
2. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Отчисления на социальные нужды: 328042 руб.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Разработка устава научно-технического исследования (НТИ)</i>	1. <i>Планирование работ, построение иерархической структуры магистерской диссертации</i>
2. <i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	2. <i>Таблица проведения работ по магистерской диссертации</i>
3. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	3. <i>Оценка интегральных показателей эффективности</i>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	18.03.20
---	----------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Маланина В.А.	к.э.н., доцент		18.03.20

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ82	Шкута Мария Константиновна		18.03.20

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ82	Шкута Марии Константиновне

Школа	ИШПР	Отделение (НОЦ)	Химической инженерии
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология топлива

Тема магистерской диссертации:

Исследование состава и структуры смолисто-асфальтовых продуктов термоллиза нефтяных масел различного состава	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Термолиз масел тяжелых нефтей Зюзеевского, Русского и Усинского месторождений. Термолиз проводится в химической лаборатории ИХН СО РАН Областью применения объекта исследования являются НПЗ, проектные институты, научные исследовательские институты.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:	– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства: 1. ТК РФ Статья 212 – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны: 2. ГОСТ 12.2.032-78 «Рабочее место при выполнении работ сидя»; 3. ГОСТ 12.2.033-78 «Рабочее место при выполнении работ стоя»
2. Производственная безопасность: 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов, которые может оказать объект исследования 2.2. Анализ выявленных вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований	В лабораторной среде: – утечка токсических и вредных веществ; – отклонение показаний микроклимата; – повышенный уровень шума; – недостаточная освещенность. Выявление опасных факторов при разработке и эксплуатации установки: – электробезопасность (статическое электричество, защитная одежда и обувь); – пожаровзрывобезопасность (наличие нефтяных паров, высокая температура и давление, наличие

2.3. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	<p>электроэнергии в электрооборудовании и электроприборах).</p> <ul style="list-style-type: none"> – термические опасности – сушильный шкаф, электрическая плита, муфельная печь, колбонагреватели, горячие жидкости с высокой температурой (необходимо избегать прикосновений к наружным поверхностям, использовать специальные щипцы и перчатки).
3. Экологическая безопасность:	<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.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	<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 действия в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации ее последствий.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	18.03.20
--	----------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ООД ШБИП	Скачкова Лариса Александровна			18.03.20

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ82	Шкута Мария Константиновна		18.03.20

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 118 страниц, 10 рисунков, 91 источник, 1 приложение.

Ключевые слова: тяжелая нефть, масла, асфальтены, смолы, методы анализа.

Объектом исследования являются масла тяжелых нефтей Русского, Зюзеевского и Усинского месторождений.

Цель работы: Изучить влияние химического состава нефтяных масел на содержание и структуру смолисто-асфальтеновых продуктов их термолиза.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- Получить масла из тяжелых нефтей Русского, Зюзеевского и Усинского месторождений;
- Исследовать исходные масла с помощью методов жидкостно-адсорбционной хроматографии, элементного анализа, ИК-спектроскопии;
- Провести термолиз масел тяжелых нефтей Русского, Зюзеевского и Усинского месторождений, разделить продукты термолиза;
- Исследовать элементный состав продуктов термолиза, провести ИК-спектроскопию продуктов.

Увеличение доли запасов тяжелых нефтей относительно запасов легких нефтей приводит к необходимости разработки новых эффективных технологий или оптимизации старых, так как действующие технологические схемы не совсем подходят для переработки тяжелого углеводородного сырья. При термической переработке тяжелых нефтей образуются смолисто-асфальтеновые вещества, негативно влияющие на весь технологический процесс. На данном этапе информация по превращению масляных компонентов весьма ограничена и не позволяет оценить влияние состава масел на строение генерируемых ими САВ, что является важнейшей фундаментальной задачей для оптимизации технологий переработки тяжелых нефтей.

Обозначения и сокращения

В данной работе применены следующие обозначения и сокращения с соответствующими расшифровками:

УВ – углеводороды;

ТН – тяжелая нефть;

САВ – смолисто-асфальтеновые вещества;

ТПП - тетрапиррольные пигменты;

ММ – молекулярная масса;

ЖАХ – жидкостно-адсорбционная хроматография;

ИМ – Исходные масла;

М – масла, выделенные из продуктов термолиза;

С – смолы;

А – асфальтены;

ПДК – предельно-допустимая концентрация;

ЛВЖ – легковоспламеняющаяся жидкость;

ЧС – чрезвычайная ситуация.

Содержание

Введение.....	11
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Общие сведения о тяжелых нефтях: запасы, физико-химические свойства, классификация.....	13
1.2 Особенности химического состава тяжелых нефтей	16
1.3 Современные представления о высокомолекулярных компонентах нефти	19
1.4 Преобразования высокомолекулярных компонентов нефти в термических процессах	26
2 Объекты и методы исследования.....	31
2.1 Объекты исследования	31
2.2 Методика выделения и разделения исходных масел	32
2.3 Методика проведения термолиза масел и разделения образующихся продуктов	34
2.4 Физико-химические методы исследования исходных масел и продуктов их термолиза.....	36
3 Результаты и их обсуждение.....	38
3.1 Характеристика исходных масел.....	38
3.2 Состав продуктов термолиза.....	40
3.3 Особенности структуры продуктов термолиза масел.....	44
4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	51
4.1. Предпроектный анализ	51
4.2 Инициация проекта	60
4.3. Планирование управления научно-техническим проектом	62
4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	71
5 Социальная ответственность.....	75
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	75
5.2 Производственная безопасность.....	77
5.3 Экологическая безопасность.....	88
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	89
Заключение	95
Приложение А	104

Введение

На сегодняшний день состояние нефтяной промышленности складывается таким образом, что запасов легких нефтей уже в ближайшей перспективе будет недостаточно для обеспечения всех отраслей топливными ресурсами [1]. Такая проблема повысила интерес к тяжелым нефтям, доля запасов которых с каждым годом растет, по отношению к запасам легких нефтей. Одной из причин сложности переработки тяжелых нефтей это высокое содержание смолисто-асфальтеновых. В смолах и асфальтенах концентрируется основная часть гетероатомов и металлов нефти, которые способствуют дезактивации катализатора, а также избыточному образованию таких побочных продуктов как газ и кокс.

Сегодня более распространена каталитическая переработка тяжелых нефтей, но, к сожалению, даже каталитические процессы не обеспечивают достаточной эффективности при переработки тяжелого сырья тем, что высокомолекулярные компоненты тяжелых нефтей и ее остатков закоксовывают поверхность катализатора. В результате закоксовывания поверхности катализатора процесс каталитического крекинга мало чем отличим от термического крекинга. Поэтому на данный момент стоит задача в оптимизации существующих технологий или создании новых, для разработки которых необходимо знать, как влияет состав нефтяных систем на образование высокосмолистой части в термических процессах.

Несмотря на широкое изучение поведения смол и асфальтенов тяжелых нефтей в термических процессах, информация по превращению масляных компонентов весьма ограничена и не позволяет оценить влияние состава масел на строение генерируемых ими САВ, что является важнейшей фундаментальной задачей для оптимизации технологий переработки тяжелых нефтей.

Целью данной работы являлось изучение влияния химического состава нефтяных масел на содержание и структуру смолисто-асфальтовых продуктов их термолиза.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- Получить масла из тяжелых нефтей Русского, Зюзеевского и Усинского месторождений;
- Исследовать исходные масла с помощью методов жидкостно-адсорбционной хроматографии, элементного анализа, ИК-спектроскопии;
- Провести термолиз масел тяжелых нефтей Русского, Зюзеевского и Усинского месторождений, разделить продукты термолиза;
- Исследовать элементный состав продуктов термолиза, провести ИК-спектроскопию продуктов.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общие сведения о тяжелых нефтях: запасы, физико-химические свойства, классификация

На сегодняшний день запасы трудноизвлекаемых тяжелых нефтей значительно преобладают над запасами легких. В связи с этим компании активно занимаются разработкой месторождений тяжелых и высоковязких углеводородов, а увеличение глубины переработки такого вида сырья является трудоемкой задачей. Тяжелая сырая нефть содержит значительное количество смол, асфальтенов и сложных соединений, которые негативно сказываются не только на качестве нефтепродуктов, но и на работе оборудования [1].

На февраль 2020 г. запасы легких нефтей в мире оцениваются в 250 млрд. т., запасы тяжелых нефтей в 500-700 млрд т., в том числе на территории РФ 10-70 млрд. т. Таким образом, с каждым годом доля запасов тяжелого сырья по отношению ко всем запасам будет расти. На Рисунке 1.1 представлены данные по мировым запасам сверхтяжелой нефти и битумов, где Россия занимает 3-е место после Венесуэлы и Канады, запасы которых 180 и 350 млрд. тонн соответственно [2].



Рисунок 1.1 – Мировые запасы сверхтяжелой нефти и битумов (млрд. тонн)
[2]

Отношение нефти к классу тяжелых нефтей определяется в первую очередь ее высокой плотностью, например, в странах ОПЕК принято считать тяжелой нефть с плотностью выше 890 кг/м^3 , в Канаде выше 930 кг/м^3 .

Также, ТН и природные битумы характеризуются низким содержанием бензиновых и дизельных фракций (как правило, не более 25% об.), большим содержанием гетероатомных соединений и высокомолекулярных компонентов, таких как смолы и асфальтены (до 55% мас.).

Согласно технической классификации в соответствии с ГОСТ 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия» [4], нефти по плотности разделены на 5 типов:

1. Особо легкая – не более $830,0 \text{ кг/м}^3$;
2. Легкая – $830,1-850,0 \text{ кг/м}^3$;
3. Средняя – $850,1-870,0 \text{ кг/м}^3$;
4. Тяжелая – $870,1-895,0 \text{ кг/м}^3$;
5. Битуминозная – более $895,0 \text{ кг/м}^3$.

Помимо высокой плотности, тяжелые нефти характеризуются высокой вязкостью, как правило, более 30 мПа·с. Такие высоковязкие нефти Галимов Э.М. в своей работе [5] разделил на 3 группы:

1. Вязкость I группы 30-100 мПа·с, плотность $834-929 \text{ кг/м}^3$;
2. II группа характеризуется вязкостью 100-500 мПа·с и плотностью $882-955 \text{ кг/м}^3$;
3. III – вязкостью выше 500 мПа·с и плотностью более 934 кг/м^3 .

В России используется классификация тяжелой нефти, представленная в таблице 1.1 [6]:

Таблица 1.1 – Типы тяжелых нефтей

Типы тяжелых нефтей	Плотность, кг/см^3	Смолы %	Асфальтены, %	Твердые парафины, %	Подтипы
Тяжелые низко-парафинистые	946-994	(5-15)/12	(0,26-5,1)/1,5	0-0,5	Низко-асфальтеновые
		(10-28)/14,1	(5,6-11)/8	0-0,5	Асфальтеновые
Парафинистые	904-973	(8-12)/9	(1,8-5)/3	(0,6-5)/1	Низко-асфальтеновые
		(5-17)/12	(5,5-16)/10	(0,6-1,5)/0,8	Асфальтеновые

Продолжение таблицы 1.1

Типы тяжелых нефтей	Плотность, кг/см ³	Смолы %	Асфальтены, %	Твердые парафины, %	Подтипы
Среднепарафинистые	906-981	(6-15)/8	(5-12)/7	(2,5-4)/3,2	Асфальтеновые
Высокопарафинистые	более 870	2	-	10-27	Низкоасфальтеновые

Согласно данной классификации тяжелые нефти делятся на типы и подтипы, в зависимости от содержания парафинов и асфальтенов. Для каждого типа приведены плотность, и содержание высокомолекулярных соединений (смолы, асфальтены, парафины).

Существует также классификация по химическому составу нефти, которая указывает на преобладание в нефти одного из классов углеводородов. По такой классификации принято разделять нефть на парафиновую, парафино-нафтеновую, нафтеновую, парафино-нафтено-ароматическую, нафтено-ароматическую и ароматическую [7].

1.2 Особенности химического состава тяжелых нефтей

По химическому составу нефть многообразна, в ее составе могут насчитываться тысячи индивидуальных веществ. Элементный состав нефти очень похож, основные химические элементы, из которых состоит нефть – это углерод и водород. По данным [7] нефть содержит 80-87% углерода, 11-14% водорода, 0,05-0,03% кислорода, до 2% азота и до 5,3% серы. Элементный состав тяжелых нефтей смещается в сторону увеличения содержания углерода и гетероатомов, о чем свидетельствует низкое отношение Н/С. Анализ различных источников показал, что в тяжелой нефти в высоких концентрациях находится широкий спектр металлов. Ванадий и никель были в числе первых металлов, которые были обнаружены в нефти, видимо, в связи с их высокими концентрациями по отношению к другим металлам. Содержание ванадия и никеля в тяжелой нефти (ТН) может достигать соответственно 300 г/т и 150 г/т, в легкой нефти содержание таких металлов значительно меньше, как правило, не более 50г/т. Некоторые источники говорят о том, что содержание ванадия настолько велико в нефти, что его получение из нефти является вполне рентабельным [8].

В предыдущей главе была описана классификация нефти по химическому составу, хотелось бы остановиться на ней более подробнее и уточнить, к каким классификациям чаще всего относят тяжелые нефти. Во фракциях парафиновых нефтей содержится большое количество ациклических УВ, в сравнении с циклоалканами и аренами. В парафино-нафтеновых нефтях, помимо алканов, в значительном количестве присутствуют циклоалканы, а содержание аренов не велико. Таким образом, чтобы отнести нефть к тому или иному классу, необходимо основываться на содержании алканов, циклоалканов и аренов.

Алканы представляют собой молекулы линейного строения со структурной формулой C_nH_{2n+2} . Низкомолекулярные алканы находятся в газообразном или жидком состоянии, сосредоточены, как правило, в

природном газе и низкокипящих фракциях нефти. Высокомолекулярные алканы – это тяжелые парафины и церезины, твердые вещества, которые содержатся в тяжелых остатках нефти. Содержание алканов в нефти составляет 25-30%, однако их содержание в тяжелой нефти и природных битумах значительно ниже - 10-15% мас. С повышением средней молекулярной массы фракции нефти содержание в них алканов уменьшается, например, во фракции 200-300 содержание алканов не более 50-60%, в высококипящих фракциях количество этих углеводородов снижается до 5%.

Содержание в нефти циклоалканов составляет до 70%. Наиболее устойчивыми и преобладающими в ТН циклоалканами являются пяти-, шестичленные циклы. По распределению циклоалканов по фракциям можно сказать, что моноциклические алканы практически исчезают во фракции 300-350°С, во фракции 60-500°С содержатся бициклические циклоалканы, но во фракциях, выкипающих при температурах более 400°С, их содержание постепенно уменьшается [9]. Циклоалканы в тяжелых нефтях имеют мостиковые, сочлененные, изолированные и конденсированные типы строения.

Ароматические углеводороды являются гомологами бензола. Общие закономерности строения ароматических углеводородов (УВ) нефтей были установлены еще в 1960–80-х гг. [11]. В 1990-е гг. были обнаружены специфичные по своему строению конденсированные би-, три- и тетрациклоароматические углеводороды. УВ, которые являются составляющей долей ароматических компонентов нефтей [12–15]. Насколько часто они встречаются в нефти, неизвестно; имеются лишь несколько публикаций [14–18]. С повышением температуры кипения фракций тяжелых нефтей содержание аренов резко возрастает. Во фракциях, выкипающих начиная с 360°С и более, могут присутствовать ароматические соединения с четырьмя конденсированными кольцами. В более тяжелых фракциях арены содержат больше ароматических нафтеновых ядер, при этом увеличивается число и длина заместителей.

Сера – наиболее распространенный гетероэлемент в тяжелой нефти и нефтепродуктах, содержание которого варьируется от 0,05 до 10%. Серосодержащие соединения распределены в нефти не равномерно. Обычно их содержание увеличивается с повышением температуры кипения. Также характерным отличием от азот- и кислородсодержащих соединений, которые в большинстве своем находятся в составе высокомолекулярных компонентов, сера содержится в больших количествах в легкокипящих фракциях.

Содержание азота в природных битумах более 1 %. Азотистые соединения находятся в основном в высококипящих фракциях. Азотсодержащие соединения делятся на две группы: азотистые основания и нейтральные азотистые соединения.

В тяжелых нефтях содержание кислорода, как правило, высоко и составляет до 5% мас. Значительное количество кислорода сосредоточено в САВ, в легкокипящих фракциях количество кислорода не велико. Кислородсодержащие компоненты делят на кислые и нейтральные. К кислым кислородсодержащим соединениям можно отнести карбоновые кислоты и фенолы, к нейтральным – альдегиды и амиды кислот, сложные эфиры, фурановые производные, спирты и лактоны [19].

Таким образом, тяжелые нефти характеризуются высокими содержаниями гетероатомных компонентов, которые представлены, главным образом, высокомолекулярными соединениями. В связи с этим особенности состава и структуры САВ представляют интерес и активно изучаются.

1.3 Современные представления о высокомолекулярных компонентах нефти

Чаще всего тяжелым нефтям свойственны высокие значения плотности и вязкости, обусловленные высоким содержанием в их составе смолисто-асфальтеновых веществ. В связи с этим возрос интерес к изучению состава и структуры высокомолекулярных компонентов масел, нефтяных смол и асфальтенов, так как они определяют качество тяжелых нефтей и их поведение в различных условиях.

1.3.1 Полициклические гетероорганические соединения

Наряду с парафиновыми, нафтеновыми и ароматическими соединениями в нефти присутствуют гетероорганические соединения: сернистые, азотистые, кислородсодержащие. Слабая изученность природы и состава высокомолекулярных гетероорганических соединений, которые входят в состав смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), крайне остра [21].

Сера чаще всего встречается в тяжелых углеводородах, но ее присутствие не равномерно и зависит, прежде всего, от природы образования нефти. В тяжелых углеводородах нефть представлена меркаптанами, сульфидами, дисульфидами, тиофенами и его производными. Также, серу можно найти в соединениях, содержащих одновременно несколько гетероатомов [22]. Например, тиофен и его производные чаще содержатся в средне- и высококипящих фракциях, в которых они составляют 45–84% всех серосодержащих соединений [23].

Распределение серосодержащих соединений зависит от природы нефти и типа серосодержащих соединений. Принято, что их количество увеличивается по от низкокипящих к высококипящим фракциям.

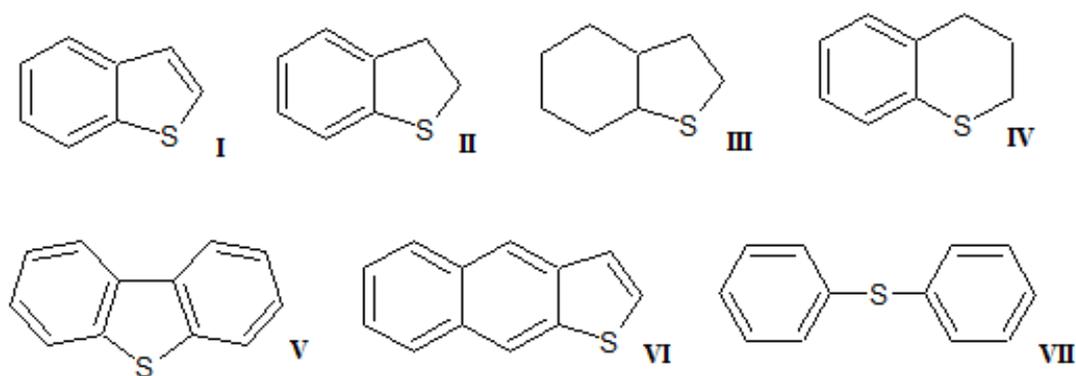


Рисунок 1.2 – Серосодержащие соединения в нефти

(I – бензотиофен, II – бензотиофан, III – тионафтен, IV – тиотетралин,
V – дибензотиофен, VI – нафтоотиофен, VII – дифенилсульфид)

На Рисунке 4 представлены полициклические сульфиды, чаще встречающиеся в тяжелой нефти. При перегонке нефти они оказываются в маслянистой фракции и тяжелых остатках, таких как вакуумный газойль и гудрон. Моно- и полициклические сульфиды термостойкие, поэтому их присутствие в тяжелых нефтях и нефтепродуктах, в составе смол и асфальтенов, губительно сказывается на термических процессах тем, что образуют кокс и дезактивируют катализатор.

Помимо серы в небольших количества присутствуют и азотсодержащие соединения, которые концентрируются в высококипящих остатках перегонки нефти.

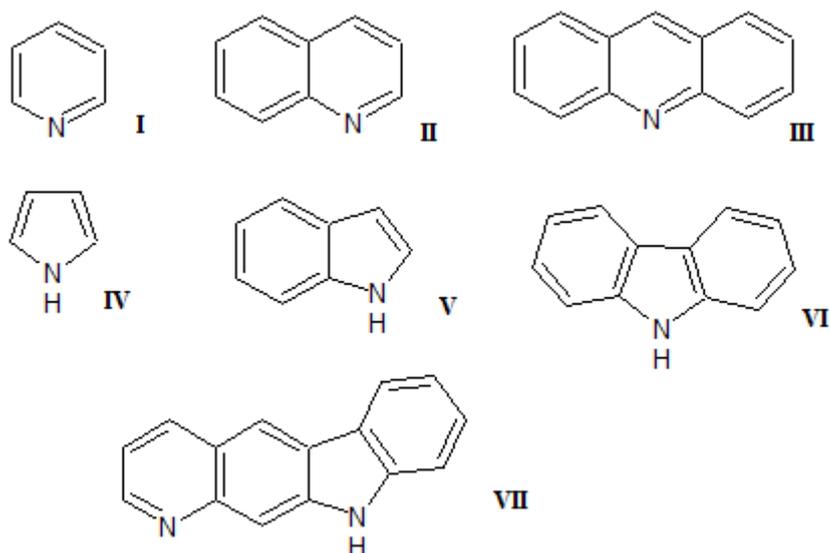


Рисунок 1.3 – Азотсодержащие соединения в нефти

Азотистые соединения могут представлять собой гетероциклические соединения, в которых атом водорода может быть как в одном, так и в двух кольцах. Как правило, это гомологи пиридина и хинолина. Большую часть азотистых соединений нефти составляют нейтральные азотистые соединения, гомологи пиррола (на Рисунке 1.3 позиции IV-VI).

В составе азотистых соединений тяжелых нефтей содержится больше нейтральных азотистых соединений, чем основных. Реже встречаются соединения с наличием атома азота в двух кольцах с общим числом колец до трех. Азотистые соединения, как нейтральные, так и основные являются термостабильными, однако в процессе переработки нефти, все-таки способны снижать активность катализатора, а также вызывать осмоление и потемнение нефтепродукта [24].

К числу соединений, присутствующих в нефти, относятся атомы металлов (V, Ni, Fe, Zn, Cr, Mn, Na и др.) [25]. Они могут присутствовать в высокомолекулярных соединениях нефти, которые называются порфиринами (Рисунок – 1.4).

Среди всего многообразия органических соединений, выявленных в нефтях, особое место занимают тетрапиррольные пигменты (ТПП) – соединения, родственные хлорофиллам и шеминам, выполняющим функции живых систем. ТПП в нефти присутствуют в виде металлопорфиринов [26].

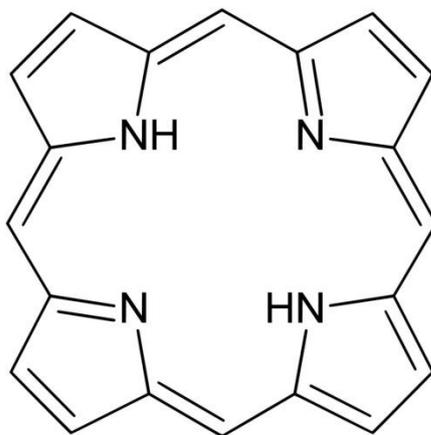


Рисунок 1.4 – Структура простейшего порфирина (порфин)

Порфирины – это комплексы, которые относятся к нейтральным азотистым соединениям. Строение порфиринов имеет сходство с

порфириновым комплексом, который является частью молекул хлорофилла или гема. Только вместо атома железа (гем) или магния (хлорофилл) в порфириновых комплексах нефти может быть ванадий или никель [27].

Присутствие некоторых металлов в порфириновом комплексе значительно снижают эксплуатационные свойства нефтепродуктов, так, ванадий, входящий в состав ванадилпорфиринов является ядом для катализаторов нефтепереработки. В работе [28] установлена связь между содержанием металлпорфириновых комплексов и физико-химическими свойствами нефти (плотность, содержание серы, смол, асфальтенов) на примере тюменской нефти. Также в данной работе сказано, что основное количество ванадилпорфиринов сконцентрировано именно в смолах и асфальтенах. Таким образом, металлопорфириновые комплексы являются такими же нежелательными компонентами при переработки нефти, как и серосодержащие полициклические, при их содержании необходимы дополнительные процессы отчистки сырья, например, деметаллизация.

В составе нефти содержится до 5% мас., а иногда и более, кислородсодержащих соединений кислого (кислоты, фенолы) и нейтрального характера (спирты, кетоны, ангидриды, амиды кислот, сложные эфиры). Основная доля кислородсодержащих соединений приходится на смолисто-асфальтеновые компоненты, также известно, что при понижении температуры кипения фракций их содержание падает. На данный момент больше изучен класс карбоновых кислот, максимум содержания которых приходится на легкие и средние фракции. В составе УВ также известны алифатические кислоты линейного строения от C_1 до C_{25} и некоторые разветвленного. Нафтенновые кислоты представляют собой смесь органических кислот с разными ММ, содержащие в молекуле алифатические, циклоалкановые и ареновые радикалы.

1.3.2 Смолисто-асфальтеновые вещества

Смолисто-асфальтеновые вещества представляют собой сложную смесь высокомолекулярных соединений гибридной структуры, включающую в состав молекулы азота, серы, кислорода, а также некоторые металлы. Их содержание в нефтях колеблется в довольно широком диапазоне: от десятых долей процента до десяти процентов [29].

Смолы представляются твердыми аморфными веществами или малоподвижными темными жидкостями, имеющими полициклическую структуру из 4-5 колец и нескольких метильных групп. Их молекулярная масса (ММ) колеблется от 500 до 1000 а.е.м. Элементный состав смол представлен углеродом (79-87% мас.) и водородом (8,5-9,5% мас.) кислородом (1-16% мас.), серой (1-10% мас.), азотом (до 2% мас.), а также металлами (ванадий и никель).

Количество асфальтенов в нефти различно (от следовых количеств до 16-20 %), это обусловлено природой образования нефти, термобарическими условиями при образовании залежи. Отношение С/А в различных нефтях колеблется от 9:1 до 7:3. ММ асфальтенов 500 – 3500 а.е.м и более. Средний элементный состав асфальтенов следующий (% мас.): углерод – 80–85 %, водород – 7,5–8,5 %, сера – 4,6–8,3 %, кислород – до 6 %, азот – 0,4–1 % и другие элементы, включая металлы (железо, никель, кобальт, натрий, магний, ванадий и др.). Содержание гетероатомов в них намного больше, чем в маслах и смолах [30]. Элементный состав асфальтенов показывает, что содержание углерода у них больше чем у смол, о чем свидетельствует меньшее отношение Н/С асфальтенов, то есть в них проявляется большая ароматичность. Также в асфальтенах больше содержание гетероатомов, однако содержание кислорода в смолах больше. В молекулах смол и асфальтенов атомы азота входят в состав гетероароматических фрагментов пиридинового (основного), пиррольного (нейтрального) и порфиринового характера, о металлопорфинах уже известно из главы 1.3.1.

Интерес к изучению асфальтенов обусловлен их негативными свойствами, способными ухудшать эффективность добычи, транспорт переработку нефти [31-36]. Еще много лет назад асфальтены представлялись как полимерные поликонденсированные аналоги низкомолекулярных ароматических, нафтеновых, гетероатомных компонентов нефти [37]. На данный момент, существует самая актуальная гипотеза структуры асфальтенов, которая гласит о том, что асфальтены представляют собой смесь «архипелаговых» соединений, состоящих из алкильных мостиковых, ароматических и циклоалкильных групп, и «континентальных» соединений, которые представляют собой конденсированные полициклические ароматические соединения.

Изучению структуры САВ посвящено множество научных трудов, причем изучались не только высокомолекулярные соединения – смолы и асфальтены [30, 38], но и их поведение в процессах переработки нефтей. Далее будут рассмотрены некоторые работы.

Молекулярная структура типа «архипелаг» была предложена Strausz и его сотрудниками, начиная с конца 1970-х годов, после умеренного термолиза асфальтенов, высвобождающих большие количества моно- и пентациклических ароматических соединений [39-40]. В то время как Strausz показал качественные аспекты структуры асфальтенов, Kagiiri и его соавторы [41] использовали тонкопленочный пиролиз, чтобы получить количественные доказательства существования мостиковых структур в асфальтенах. Их быстрое термическое растрескивание при 500 °С привело к образованию газов, жидкости и кокса с извлечением более 91%. Анализ жидких продуктов показал наличие моно-, ди-, три- и тетраароматических нафтеновых колец, алканов, серосодержащих (сульфиды, тиофены, бензотиофены) и азотсодержащих молекул.

Также была предложена альтернативная континентальная, островная или периконденсированная структура, состоящая из конденсированных полиалкилированных ароматических соединений, некоторые с

конденсированными нафтеновыми кольцами [42, 43]. Для более простого понимания такую структуру можно представить в виде руки, ладонь которой – ароматическое ядро, а пальцы представляют собой алкильные боковые цепи.

Между асфальтенами, нефтяными смолами и маслами существует связь: при переходе от масел к смолам и асфальтенам увеличивается количество конденсированных циклов, гетероатомов, ММ, уменьшается Н/С.

Несмотря на активное изучение нативных смол и асфальтенов, присутствующих в исходном сырье, слабоизученной остается природа вторичных смолисто-асфальтеновых веществ, образующихся в термических процессах.

1.4 Преобразования высокомолекулярных компонентов нефти в термических процессах

Как уже было сказано в главе 1.1, снижение запасов легких нефтей вызывает необходимость в разработке процессов глубокой переработки тяжелых нефтей. Одна из проблем, с которыми приходится сталкиваться при переработке тяжелого нефтяного сырья, это образование новых смол и асфальтенов, а также образование более тяжелых продуктов при термическом превращении [44–46]. Для решения таких проблем применяют различные подходы, начиная от применения катализаторов и заканчивая применением добавок ПАВ [47–49]. Но не стоит забывать, что во главе таких исследований стоят закономерности термических превращений компонентов ТН, на которых и базируются подходы к переработке тяжелого УВ сырья.

В работе Naitham [47] проводился крекинг асфальтенов при варьировании температуры (400, 415 и 430°C) и времени (30, 50 и 60 мин). Термический крекинг привел к уменьшению молекулярной массы асфальтенов, по сравнению с исходным, что объясняется в работе разрывом боковых цепей алкильной связи и перегруппировкой ароматических колец. Также, предположено, что высокая степень деструкции, обусловленная высокой температурой и длительным временем, могла повлиять на структуру ядра асфальтенов путем разрыва связей между слоями ароматических кластеров. Отношение Н/С в асфальтенах снизилось, следовательно, ароматичность асфальтенов после термического крекинга увеличилась, отношение Н/S уменьшается по мере увеличения степени крекинга, т.к. сера присутствовала в виде сульфидов. На содержание азота термокрекинг не оказал существенного влияния, что объясняет трудность удаления азота из-за его расположения в ароматических кольцах асфальтеновых молекул.

Гринько А.А. с соавторами в работе [48] показали, что при термоллизе асфальтенов и смол Усинской нефти при 160–650°C образуются газ, масла, смолы, асфальтены и нерастворимый в хлороформе остаток (кокс). Также

авторы в данной работе указали на то, что асфальтены образуются из смол при низких температурах путем разрыва связей S-S или C-S в молекулах, а термодеструкция смол и асфальтенов при температурах 450-650°C сопровождается разрывом связей C-C и C-O в нафтеновых и алифатических фрагментах.

В работе [50] говорится о повышении фактора ароматичности, снижении углерода нафтенового и углерода алифатического в асфальтенах, выделенных из продуктов термолиза. По предположению авторов, причиной такой направленности термического превращения может быть отщепление низкомолекулярных фрагментов и последующая рекомбинация крупных радикалов. Также в этой работе было замечено, что после термолиза содержание гетероатомов в асфальтенах снижается, в продуктах термолиза, наоборот, содержание гетероатомов в асфальтенах, выделенных из продуктов термолиза, повышается. Показано, что реакционная способность и глубина термических превращений асфальтеновых молекул зависят от количества в них реакционных центров, которые представляют собой алифатическую гетероатомную связь C-Нет и/или Нет-Нет.

В работах [51, 52] показано, что термическая деструкция асфальтенов происходит даже при 100-150°C. Причем состав продуктов термических превращений асфальтенов и направленность их превращений зависят от состава, структуры исходных веществ, от термобарических условий, а также от присутствия доноров водорода.

В кандидатской диссертации Гринько А.А [53] выявлены основные направления термических превращений смол и асфальтенов, а также влияние серосодержащих соединений на направление термических превращений. Показано, что с повышением содержания алкилсульфидной серы и уменьшением содержания циклической снижается термодинамическая стабильность молекул смол и асфальтенов. Также были выявлены температуры, при которых наблюдается максимальная термическая деструкция: для максимальной деструкции асфальтенов характерен

температурный интервал 160-210°C, для смол 200-495°C. В диапазоне температур 450-495°C происходит более глубокая конверсия, обусловленная максимальными выходами масел. Также термолит асфальтенов и смол при температуре 650°C привел к практически полному превращению САВ в кокс и газ.

Несмотря на активное изучение состава и структуры, а также превращений нативных смол и асфальтенов, присутствующих в исходном сырье, слабоизученной остается природа и механизмы образования вторичных смолисто-асфальтеновых веществ в различных условиях. В частности, показана возможность образования асфальтенов из масел, смол, мальтенов.

Так, в работе Воронцовской Н.Г. и ее соавторов [54] был проведен термолит как отдельно масел и асфальтенов Усинской нефти, так и их модельных смесей. В данной публикации было выявлено, что при термолите как отдельно масел, асфальтенов, так и их смесей образуются твердые продукты, представляющие собой коксоподобные вещества. Было сделано заключение, что термические превращения УВ включают в себя не только реакции деструкции, которые приводят к образованию газа, но и реакции конденсации УВ радикалов, в результате образуются смолы, асфальтены, которые способны укрупняться и образовывать коксоподобный остаток.

Также изучалось образование смол и асфальтенов из мальтенов [55]. В этой работе изучали термические превращения деасфальтизированного гудрона, а также индена отдельно, смесь индена, индана и нафталина, проверяли самореакцию индана и нафталина нагреванием до 400°C в течении 60 минут. Никакого нерастворимого остатка в н-пентане не образовывалось ни инданом, ни нафталином, когда они нагревались сами по себе. Имитационный анализ дистилляции мальтенов показал, что после термической конверсии смесей индена и индана образовались некоторые растворимые в н-пентане продукты присоединения. Однако в смесях индена и нафталинов не было обнаружено никаких признаков растворимости в н-

пентане. Термическая конверсия деасфальтированной нефти при 400°C привела к образованию нового нерастворимого в н-пентане остатка. Промышленный ДА гудрон не был полностью свободен от асфальтенов, но увеличение содержания асфальтенов было четким и значительным, причем содержание нерастворимого в н-пентане остатка увеличивалось с 3 до 16 мас.% в течение периода реакции 60 минут. Самореакция индена показала, что инден сам по себе способен образовывать асфальтены, но степень образования асфальтенов уменьшается при разбавлении индена. Когда инден разбавляли в индане, количество асфальтенов в продуктах было ниже, чем когда инден разбавляли в нафталине. Как говорят авторы, это происходит из-за переносимых в индане водоронов, которых нет в нафталине. Это соответствовало химическому составу реакции, основанному на индуцированном молекулами гомолизе.

Распространенность реакций присоединения и важность переноса водорода были подчеркнуты в работе [55]. Эти наблюдения имеют значение для представления химического состава реакции для моделирования термической конверсии тяжелых масел.

В работе [56] проведен термолиз нефти, масел, выделенных из нефти, а также термолиз смеси масел и смол, смеси масел и асфальтенов. Такой термолиз образцов позволил оценить влияние смол и асфальтенов на направленность превращений углеводородов. Условия термолиза характеризовались температурой 450°C и временем 2 ч в изотермическом режиме. Показано, что при термолизе всех образцов образуются смолы и асфальтены, причем смолы в большей степени влияли на направленность протекания реакций крекинга. Также авторы работы высказали предположение, что при термолизе нефти преобладают реакции деструкции смолистых веществ, а далее происходят реакции поликонденсации фрагментов смолистых веществ, которые приводят к образованию вторичных асфальтенов. Присутствие асфальтенов в термолизе с маслами привело к

снижению выхода газообразных и твердых продуктов термолиза, по сравнению с термолизом смеси масел и смол.

Обобщая изложенную информацию по литературному обзору можно сказать, что изучение поведения ВМС в процессах переработки нефти является важной задачей. Так как большинство процессов заключаются в термическом воздействии, то изучение термического превращения масел является необходимым шагом для получения знаний о механизме образования смол и асфальтенов, которые оказывают негативное воздействие на весь технологический процесс: отравляют катализатор, уменьшают выход легкого продукта, вызывают коррозию оборудования и, как следствие, его меньшее время эксплуатации. Несмотря на широкое изучение поведения смол и асфальтенов тяжелых нефтей в термических процессах, информация по превращению масляных компонентов весьма ограничена и не позволяет оценить влияние состава масел на строение генерируемых ими САВ, что является важнейшей фундаментальной задачей для оптимизации технологий переработки тяжелых нефтей.

2 Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

Для выполнения исследований выбраны масла, выделенные из тяжелых нефтей Зюзеевского (ЗН), Русского (РН) и Усинского (УН) месторождений, значительно различающиеся по своему химическому составу. Физико-химические характеристики нефти представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики нефтей Зюзеевского, Русского и Усинского месторождений

Параметр	РН	ЗН	УН
Плотность при 20°C, кг/м ³	936,0	940,0	966,7
Вязкость при 20°C, мм ² /с	433,0	742,9	3852,4
Элементный состав, % мас.:			
С	87,22	82,62	85,34
Н	12,02	12,52	12,04
N	0,41	0,80	0,63
S	0,35	4,06	1,99
Н/С	1,65	1,82	1,69
Вещественный состав, % мас.			
Масла	76,1	91,8	73,9
Смолы	14,3	7,7	18,0
Асфальтены	9,6	0,5	8,1

Анализируя свойства и состав исходных нефтей можно сказать, что в ряду РН→ЗН→УН возрастает плотность с 936,0 кг/м³ до 966,7 кг/м³, вязкость с 433,0 до 3852,4 мм²/с (Таблица 2.1). По компонентному составу видно, что наибольшим содержанием масел (91,8%) и минимальным количеством асфальтенов (0,5%) характеризуется РН, высоким содержанием масел (76,1%) и асфальтенов (9,6%) обладает ЗН. УН характеризуется, в свою очередь, большим содержанием смол (18,0%).

По данным элементного состава видно, что отношение Н/С снижается в ряду ЗН→УН→РН с 1,82 до 1,65, что говорит о большом содержании насыщенных структур в составе ЗН. Исходные УВ имеют в своем составе значительные количества гетероэлементов, среди которых очень высокими значениями серы характеризуются ЗН и УН, 4,01 и 1,98% соответственно. В РН доля S ниже в 6 раз, чем у УН, и составляет 0,35%. Доля азота выше в ЗН – 0,79%, минимальным содержанием азота обладает РН -0,41%. Наибольшее суммарное содержание гетероэлементов в ЗН (4,8%), а наименьшее в РН (2%).

2.2 Методика выделения и разделения исходных масел

Прежде чем получить масла предварительно деасфальтизировали нефть разбавляя пробу нефти н-гексаном в объемном соотношении 1:40 и спустя сутки отфильтровывали мальтены от выпавшего осадка (Рисунок 2.1). Полученный осадок в бумажном патроне промывали гексаном в аппарате Сокслета. Далее отгоняли избыток гексана из смеси гексана и деасфальтизированной нефти, после чего, оставшуюся часть мальтенов наносили на слой активированного силикагеля АСК, загружали полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали масла н-гексаном, смолы – смесью этанола и бензола (1:1) при температурах кипения растворителей. Масла были получены после того, как отогнали растворитель на роторном испарителе.

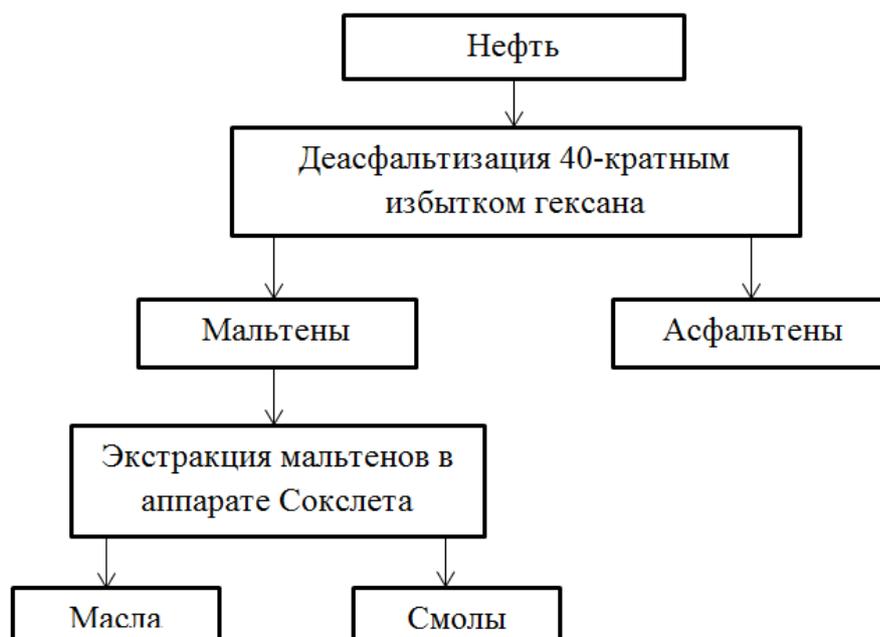
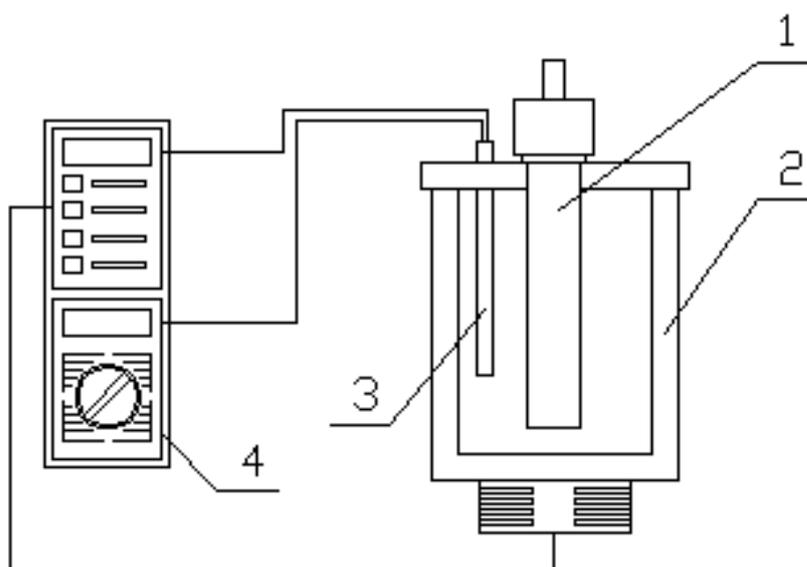


Рисунок 2.1 - Схема наработки масел для проведения исследований

Групповой углеводородный (УВ) состав масел устанавливали жидкостно-адсорбционной хроматографией (ЖАХ) на активированном оксиде алюминия со II степенью активности по Брокману. Хроматографическая колонка размером 75×1,8 см 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 (УВ) н-гексаном, смесью гексан+бензол и полициклические смесью спирт:бензол (1:1 по объему). Контроль за разделением УВ различных классов осуществляли по электронным спектрам поглощения элюатов, снятым на спектрометре Specord UV-vis. Потери при отгоне растворителей из элюатов не превышали 2,5 % мас.

2.3 Методика проведения термолиза масел и разделения образующихся продуктов

Термолиз масел проводили в автоклавах объемом 12 см³. Масса масел, загружаемых в реактор, составляла 4±0,03 г. Эксперименты проводили в среде воздуха, что не приводит к значимым изменениям состава получаемых продуктов вследствие малого его объема, при температуре 450°C и продолжительностью 120 минут. Выбор условий термолиза обусловлен предварительными испытаниями, которые показали, что при температуре 450°C образуется достаточное количество смол и асфальтенов для их дальнейшего исследования их состава и структуры. Реактор после окончания термолиза охлаждали проточной водой, отбирали газообразные продукты, снимали крышку и взвешивали реактор, тем самым определяя выход газов. При проведении экспериментов фиксировалась масса реактора без образца и масса реактора с образцом, подготовленного к термкрекингу.



1 – реактор, 2 – печь, 3 – термопара, 4 - блок управления

Рисунок 2.2 – Схема установки для термической обработки масел

После термолиза масел продукты разделялись по агрегатному состоянию (на газ, жидкость, твердые вещества), а жидкие и твердые вещества разделяли по принципу растворимости и сорбционной способности

(масла, смолы, асфальтены, кокс). Жидкие продукты термоллиза делили на масла и смолы по методике, указанной выше. Твердые продукты в бумажном патроне помещали в аппарат Сокслета и промывали н-гексаном до обесцвечивания раствора, тем самым, смывая с патрона остаточные мальтены.

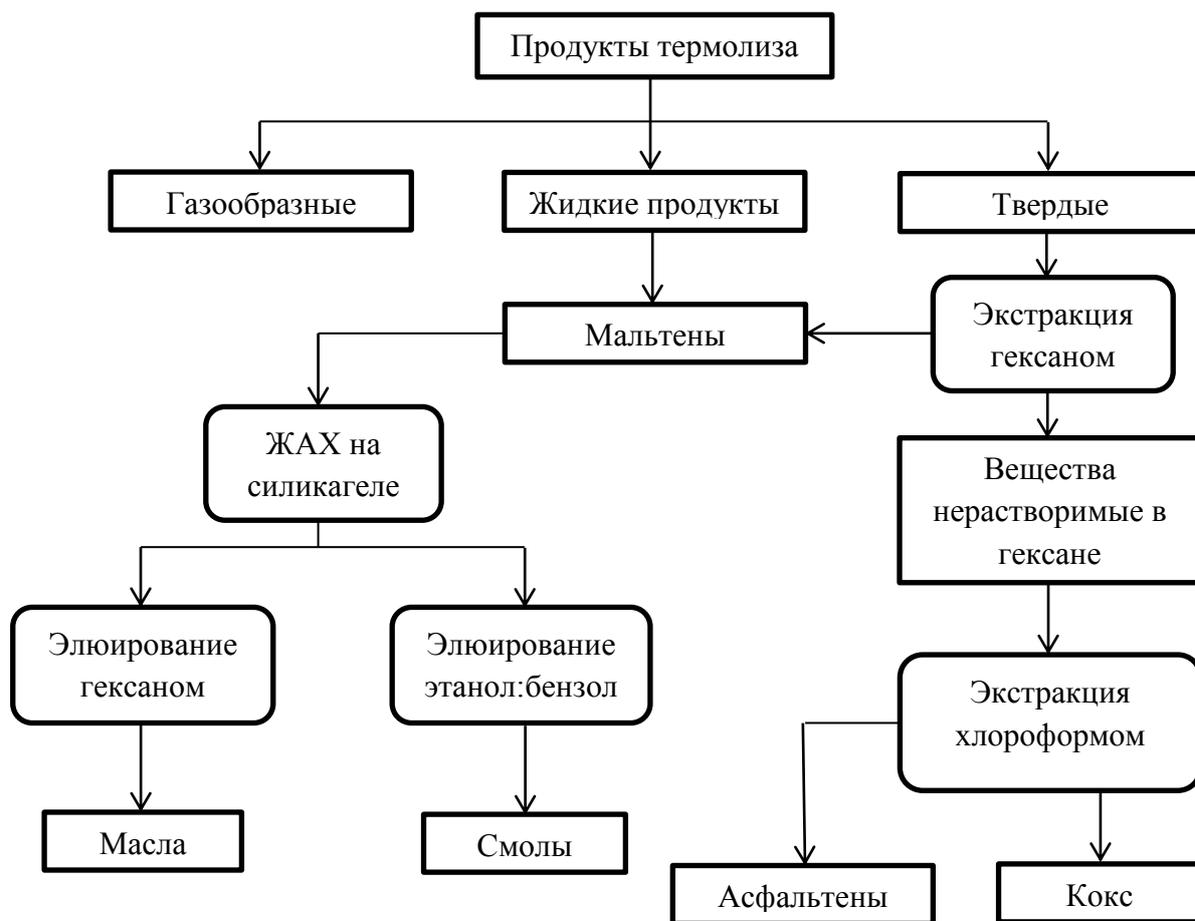


Рисунок 2.3 – Схема разделения продуктов термоллиза масел

Твердые продукты термоллиза разделялись в аппарате Сокслета путем выделения асфальтенов хлороформом, при этом кокс оставался в бумажном патроне, так как он не растворим в хлороформе. Масла, смолы и асфальтены отделялись от растворителя роторным испарителем и доводились до постоянной массы в вакуумном сушильном шкафу. Кокс извлекали из бумажного патрона механическим путем.

Ввиду летучести масел после термолиза их масса определялась косвенно по формуле:

$$m_m = m_n - (m_r + m_c + m_{acф} + m_k),$$

Где m_n , m_c , $m_{acф}$, m_k – масса навести, смол, асфальтенов и кокса.

2.4 Физико-химические методы исследования исходных масел и продуктов их термолиза

Элементный состав. Элементный анализ масел, смол и асфальтенов исходных битумов и продуктов крекинга устанавливали на CHNS-анализаторе Vario EL Cube, методом прямого сжигания при температуре 1200°C. После сжигания газ разделяется по трем адсорбционным колонкам и с помощью детектора по теплопроводности происходит идентификация элементов.

Анализ газообразных продуктов термолиза. Образующиеся газообразные продукты термолиза масел анализировали газохроматографическим методом на хроматографе «Хроматрон». Метод основан на сочетании газожидкостной и газоадсорбционной хроматографий с использованием детектора по теплопроводности. Определение состава углеводородных компонентов газа проводилось с использованием хроматографа «Кристалл 2000М» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и капиллярной колонкой, длина которой составляла 100м с внутренним диаметром 0,22 мм, газ-носитель – гелий. Исследование проводилось в режиме линейного программирования температуры от 35 до 250°C.

ИК-спектрометрия. Исходные масла изучались методом ИК-спектрометрии. ИК – спектры снимались на ИК-Фурье – спектрометре NICOLET 5700 в области 400 – 4000 см⁻¹. ИК-спектры асфальтенов получены в смеси с KBr в соотношении асфальтены/бромид калия = 2/300 (мг/мг), ИК - спектры смол снимались в пленке на подложке KBr (методом

сушки в вакууме из хлороформенного раствора). Дальнейшую обработку ИК – спектров проводили с использованием программного обеспечения «OMNIC 7.2» Thermo Nicolet Corporation. Соотношение оптических плотностей в максимумах данных полос поглощения позволило получить спектральные коэффициенты, указанные в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Спектральные коэффициенты, используемые для объяснения структуры исходных масел и продуктов их термоллиза

Обозначение коэффициента	Способ расчета	Комментарий
$C_{ар}$	D_{1600}/D_{720}	Коэффициент ароматичности, который отражает отношение ароматических фрагментов к алкановым
$C_{зам}$	D_{870}/D_{1600}	Отношение замещенных би- и трициклических ароматических структур к общему содержанию ароматических фрагментов
$C_{ал}$	D_{1460}/D_{1600}	Отношение суммы алифатических фрагментов к ароматическим структурам
$C_{р}$	D_{1380}/D_{1460}	Коэффициент разветвленности, который говорит об условном содержании CH_3 -групп
$C_{алк}$	$\frac{(D_{720} + D_{1380})}{D_{1600}}$	Коэффициент алифатичности характеризует сумму алкановых и алифатических фрагментов по отношению к ароматическим фрагментам
$C_{ок}$	D_{1710}/D_{1460}	Коэффициент окисленности характеризует условное содержание кислородсодержащих групп
$C_{сер}$	D_{1030}/D_{1460}	Коэффициент осерненности, характеризует условное содержание сульфоксидных фрагментов

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Характеристика исходных масел

Различия в составе и физико-химических свойств нефтей должны обуславливать отличные друг от друга особенности состава и структурной организации масел, выделенных из них. Характеристики исходных масел нефти Русского (ИМ₁), Зюзеевского (ИМ₂) и Усинского (ИМ₃) месторождений представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Характеристики исходных масел

Параметр	ИМ ₁	ИМ ₂	ИМ ₃
Элементный состав, % мас.:			
C	86,99	83,73	86,0
H	11,86	12,23	11,9
N	0,64	0,38	0,6
S	0,51	4,29	1,6
H/C	1,64	1,75	1,66
Групповой состав, %			
насыщенные	44,2	35,3	36,6
Моно- и би-, триАР	31,8	53,6	39,4
полиАр	24,0	11,1	24,0

Низкое отношение H/C в ИМ₁ и ИМ₃ (1,64 и 1,66) говорит о меньшем количестве в них алифатических структур. Доля азота выше в ИМ₁ – 0,64%, минимальным содержанием азота обладает ИМ₂ – 0,38%. Наибольшее суммарное содержание гетероэлементов в ИМ₂ (4,67%), а наименьшее в ИМ₁ (1,15%). Данные группового состава показывают, что в ИМ₂ и ИМ₃ преобладают ароматические соединения (64,7 и 63,4%), основная доля которых приходится на моно-, би- и триароматические (53,6 и 39,4%). Содержание насыщенных углеводородов в ИМ₂ наименьшее количество, в сравнении с другими маслами – 35,29%. ИМ₁ имеют наибольшее содержание насыщенных углеводородов (44,2%) по отношению к их содержанию в ИМ₂ и ИМ₃, но полиароматических соединений в ИМ₁ и ИМ₃ наблюдаются равное

количество (24,0%).

На Рисунке 3.1 представлены ИК-спектры исходных масел. Масла, выделенные из тяжелых нефтей, содержат похожий набор полос поглощения и отличаются только их интенсивностью. Наибольшая плотность поглощения в районе 726 см^{-1} (C–S в тиофеновом кольце, метиленовые цепи с $n = 4-5$) наблюдается в спектрах ИМ₂. Относительная разветвленность парафиновых цепей (Δ для $\nu = 1377\text{ см}^{-1}$) максимальна для ИМ₂ и ИМ₃. На наличие алифатических структур в нефтяных маслах указывают полосы поглощения валентных ($2922, 2856, 2727\text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний C–H ($1460, 1377\text{ см}^{-1}$) в алифатических группах, плотность которых в ИМ₂ выше, чем у ИМ₁ и ИМ₃.

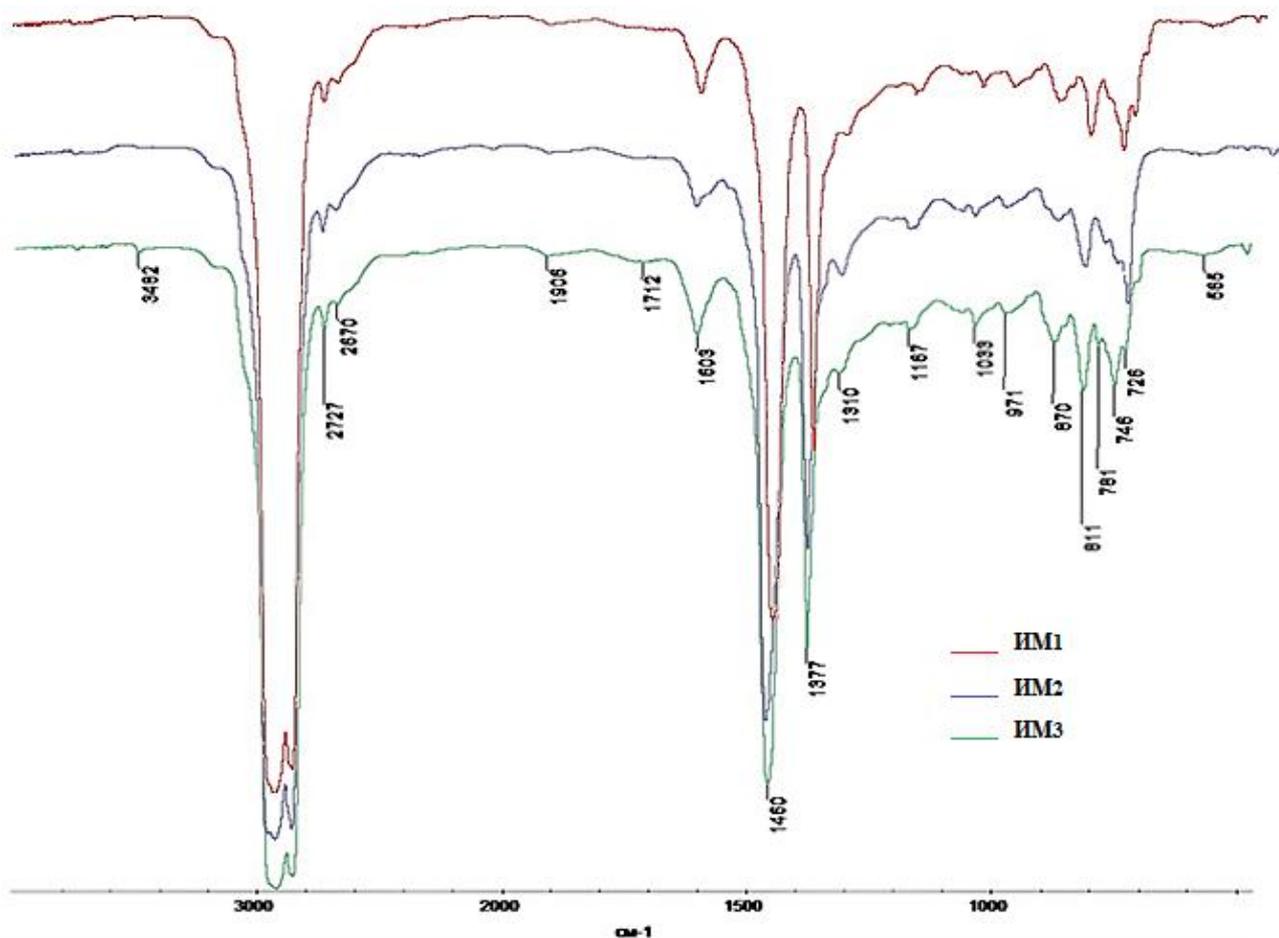


Рисунок 3.1 – ИК-спектры исходных масел

Таким образом, исходные масла имеют разветвленную структуру, состоящую из ароматических и алифатических групп с тиофиновым кольцом и включениями кислорода в виде групп первичных и вторичных спиртов.

3.2 Состав продуктов термолиза

Продуктами термолиза асфальтенов являлись масла, газы, смолы, асфальтены и кокс. Смолы и асфальтены, являющиеся продуктами термических превращений исходных масел называются так в соответствии со способом их получения из смеси продуктов термического превращения. Масла, смолы и асфальтены проанализированы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. В таблице 3.2 приведен «вещественный» состав и выходы продуктов термолиза масел.

Таблица 3.2 - Состав продуктов термолиза исходных масел различного состава

Продукты термолиза масел	Содержание, % мас.				
	масла	смолы	асфальтены	кокс	газ
Термолиз ИМ ₁	94,0	2,2	1,0	0,8	2,0
Термолиз ИМ ₂	91,5	4,5	0,3	1,1	2,6
Термолиз ИМ ₃	93,5	3,2	0,4	0,7	2,2

Разница в составе получаемых продуктов обусловлена исходными составами масел. Так мы видим, что термолиз ИМ₂, содержащих в своем составе большое количество гетероатомов и ароматических соединений, способствует большим выходам смол и меньший выход асфальтенов, чем у термолиза ИМ₁, ИМ₃. Скорее всего, в основе образования смол лежит высокое содержание гетероатомных соединений. Как уже известно, смолы являются прекурсорами асфальтенов, но, как видно из вещественного состава термолиза ИМ₂, смолы не привели к образованию большого количества асфальтенов, ведь в других вещественных составах мы видим большее содержание асфальтенов в продуктах термолиза, чем в данном случае. Помимо высокого содержания гетероатомов исходные масла обладали

большим отношением Н/С, большим содержанием моно-, би- и триароматических структур, но в то же время меньшим содержанием полициклических ароматических структур, чем у других исходных масел. Вероятно, образование асфальтенов в термических превращениях обусловлено большим содержанием полициклических ароматических структур, которых было не достаточно для образования асфальтенов в термолизе ИМ₂. Таким образом, на образования смол и асфальтенов в большей степени влияет содержание в исходных маслах гетероатомных соединений, а также соединений с полициклической ароматической структурой. В том числе в большом количестве образовался газ, вероятно, за счет разрушения алифатических цепочек в составе масел.

В термолизе ИМ₁ наблюдается наибольшая стабильность обусловленная низкой степенью конверсии (6%). Вероятнее всего, небольшая конверсия масел обусловлена именно большим содержанием насыщенных структур, часть которых при деструкции могла привести к образованию газа, при этом исходные масла обладали меньшим содержанием гетероатомных компонентов, в сравнении с другими маслами. Обладая высоким содержанием полициклических соединений, высоким отношением Н/С, низким содержанием гетероатомов, такие свойства исходных масел могли поспособствовать большому выходу асфальтенов, по сравнению с выходом асфальтенов термолиза других масел.

Состав газообразных продуктов термолиза масел различных составов оказался достаточно схож. Поэтому на примере термолиза ИМ₂, в таблице 3.3. показан состав газообразных продуктов. В газообразных продуктах преобладающее содержание занимают алкановые УВ: метан (39,23%), этан (26,39%) и пентан (24,57%). Также, газообразные продукты характеризуются небольшим содержанием алкеновых УВ: и-бутан и и-пентан (5,09% и 1,11%, соответственно), что говорит о протекании реакций разрыва связей С-С.

Таблица 3.3 – Состав газообразных продуктов термолиза ИМ₂

Выход газообразных продуктов, % мас.	2,60
Содержание, % мас.:	
СН ₄	39,23
С ₂ Н ₆	26,39
С ₃ Н ₈	24,57
и-С ₄ Н ₁₀	2,67
н-С ₄ Н ₁₀	5,09
и-С ₅ Н ₁₂	1,11
н-С ₅ Н ₁₂	0,95

Различия в составе масел должны обуславливать отличные друг от друга особенности состава и структурной организации масел, выделенных из них. Результаты исследования исходных масел, масел после термолиза и смол приведены в таблице 3.4. Масла, полученные после термолиза, имеют низкое отношение Н/С по сравнению с ИМ₁ отношение уменьшилось с 1,64 до 1,55. Уменьшение отношения Н/С в маслах после термолиза говорит о большом содержании в структуре ароматических циклов, доля которых увеличилась благодаря деструкции ароматических циклов, имеющих алкильные заместители. Сера в М₁ не была найдена, возможно это связано с рекомбинацией полиароматических компонентов и образованием смолистых веществ, в состав которых и перешла сера. Содержание серы в смолах С₁ (1,03%) увеличилось по сравнению с содержанием серы в исходных маслах (0,5%) , что говорит об обогащении серосодержащими соединениями при термолизе масел. Содержание азота увеличивается в ряду ИМ₁→М₁→С₁, причиной которого может быть также обогащение при термической обработке исходных масел.

В маслах (М₂) полученных после термолиза ИМ₂ значение отношения Н/С уменьшилось на 1,3, по сравнению с исходными маслами. Скорее всего, в результате термического превращения произошло отщепление алкильных фрагментов в ароматических структурах, за счет этого насыщенность

структуры масел водородом уменьшилась. Смолы C_2 значительно обогащены серосодержащими и азотсодержащими структурными фрагментами по сравнению с исходными маслами $ИМ_2$ (2,8 и 0,48%, соответственно).

Все смолы, выделенные из продуктов термоллиза масел, обогащены гетероэлементами (S и N), причем их содержание в продуктах термоллиза превышает содержание в исходных маслах. Результатом такого увеличения содержания серы и азота в продуктах термоллиза, может говорить о том, что в процессе термоллиза исходных масел молекулы смол способны к обогащению серосодержащими и азотсодержащими структурными фрагментами. Наиболее гетероатомные масла $ИМ_2$ претерпели значительно обогащение серосодержащими и азотсодержащими структурными фрагментами (7,10 и 0,44%, соответственно). Содержание серы в смолах C_3 уменьшилось по сравнению с исходными маслами, возможно это связано с образованием сероводорода.

Таблица 3.4 – Характеристика исходных масел, масел и смол после термоллиза

Параметр	$ИМ_1$	M_1	C_1	$ИМ_2$	M_2	C_2	$ИМ_3$	M_3	C_3
Элементный состав, % мас.:									
C	87,0	87,82	86,93	83,7	84,23	83,46	86,0	89,00	86,24
H	11,7	11,47	11,25	12,2	11,71	8,55	11,9	11,50	11,62
N	0,6	0,71	0,79	0,4	0,50	0,88	0,6	0,60	0,69
S	0,5	-	1,03	4,3	3,56	7,10	1,6	1,66	1,45
H/C	1,64	1,56	1,55	1,75	1,67	1,23	1,66	1,55	1,62

Содержание гетероатомов в исходных маслах повлияло на элементный состав полученных смол, в ряду $C_1 \rightarrow C_3 \rightarrow C_2$ увеличивается суммарное содержание гетероатомов, также как и в исходных маслах. Содержание серы и азота в C_2 увеличилось почти в 2 раза по сравнению с исходными маслами.

3.3 Особенности структуры продуктов термоллиза масел

Полученные после термоллиза масла, смолы и асфальтены исследовались методом ИК-спектроскопии. На рисунке 3.2 показаны ИК-спектры масел продуктов термоллиза, которые обладают похожим набором полос поглощения с исходными маслами. Наличие ароматических структур в маслах продуктов термоллиза подтверждается наличием полос 811, 872, 1603 см^{-1} , наличие метильных и метиленовых групп в парафиновых углеводородах идентифицированы по соответствующим полосам поглощения 726, 747, 1377 и 1458 см^{-1} . Наличие полосы поглощения 1166 объясняет наличие в маслах кислорода в виде групп $-\text{C}-\text{O}-$. Полоса поглощения 1033 см^{-1} свидетельствует о наличии сульфоксидных групп.

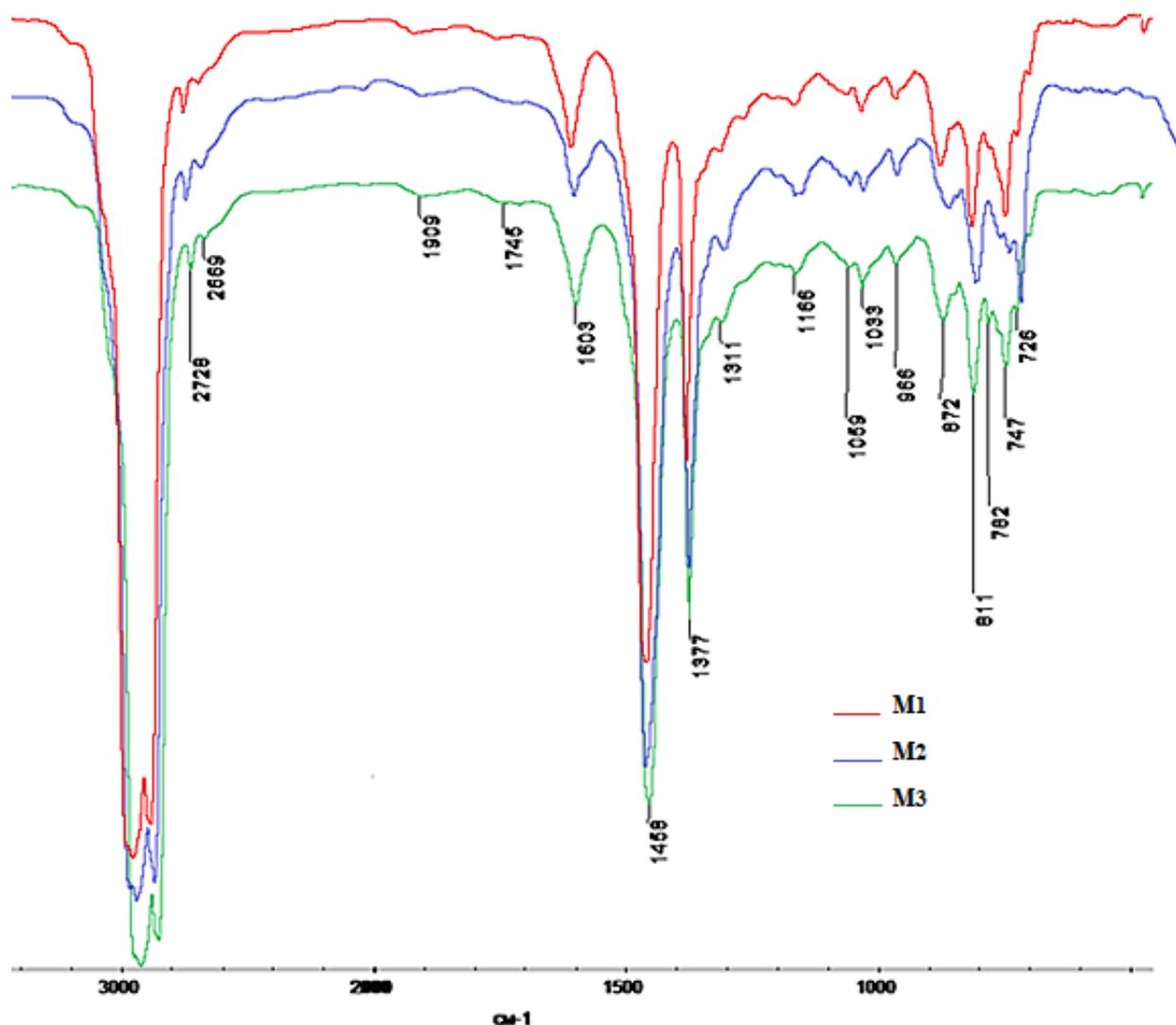


Рисунок 3.2 – ИК-спектры продуктов термоллиза масел (масла)

В таблице 3.5 показано, как изменились ИК-коэффициенты исходных масел и масел после термолиза. Так мы видим, что коэффициент ароматичности увеличивается в ряду ИМ→М, что говорит о протекании реакций полимеризации и конденсации. Также возможной причиной увеличения коэффициентов ароматичности может быть расщепление менее устойчивых к нагреванию парафинов и нафтенов, что как раз, могло привести к увеличению содержания более устойчивых ароматических углеводородов. Отношения замещенных структур к общему содержанию ароматических фрагментов в маслах после термолиза уменьшились в М₁ и М₂, по сравнению с исходными маслами. Коэффициент С_{ал} также имеет тенденцию к уменьшению значений у масел после термического превращения, по сравнению с ИМ. Стоит заметить, что исходные масла ИМ₂ обладали наибольшим коэффициентом С_{ал}, а уменьшение отношения суммы алифатических фрагментов к ароматическим структурам (С_{ал}) почти в 2 раза у М₁ после термического превращения исходных масел. Причиной такого изменения может быть расщепление алифатических структур с образованием фрагментов, имеющих меньшую молекулярную массу в сравнении с исходными маслами. Коэффициенты разветвленности С_р в исходных маслах ИМ₁, ИМ₂ и маслах после термолиза М₁, М₂ имеют похожие значения. Лишь в маслах (М₃), выделенных после термолиза, наблюдается уменьшение этого коэффициента относительно значения С_р в исходных маслах с 0,59 до 0,52.

Таблица 3.5 – ИК-коэффициенты исходных масел и масел после термолиза

ИК-коэффициенты	ИМ ₁	М ₁	ИМ ₂	М ₂	ИМ ₃	М ₃
С _{ар}	0,75	1,06	0,35	0,48	0,90	0,95
С _{зам}	1,33	1,15	1,28	1,13	1,09	1,14
С _{ал}	14,20	8,46	18,95	11,97	10,77	9,08
С _р	0,55	0,51	0,51	0,50	0,59	0,52
С _{алк}	9,13	5,30	12,53	8,11	7,48	5,82

ИК-коэффициенты	ИМ ₁	М ₁	ИМ ₂	М ₂	ИМ ₃	М ₃
C _{ок}	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02
C _{сер}	0,06	0,08	0,06	0,08	0,08	0,10

Значение коэффициента $C_{алк}$ уменьшается в ряду ИМ→М, что означает уменьшение суммы алкановых и алифатических фрагментов по отношению к ароматическим структурам. Наибольшую разницу (4,42) в значениях коэффициентов $C_{алк}$ можно найти между исходными маслами ИМ₂ и маслами М₂, выделенными из продуктов термолиза. Наименьшее значение коэффициента $C_{алк}$ видно в продукте термолиза М₁, исходные масла которого характеризовались высоким содержанием полиароматических структур и насыщенных углеводородов и низким отношением Н/С. Условные содержания кислородсодержащих и сульфоксидных групп в целом похожи как между исходными маслами и продуктами термолиза, так и между маслами разного состава и их продуктов.

На рисунке 3.3 показаны ИК-спектры смол полученных термолизом масел нефтей различного состава, которые обладают похожим набором полос поглощения. Полосы поглощения 1456, 2730 и 1377^{см⁻¹} характерны для колебаний СН связей алкильных групп СН₂ и СН₃. Наличие ароматических структур в смолах характеризуются наличием полос 754, 816, 875, 1603 ^{см⁻¹}. Наличие полосы поглощения 1188 характеризует содержание в смолах кислорода в виде групп –С–О–. Наличие спектра 3338 ^{см⁻¹} говорит о содержании в структурах смол полиассоциатов. Наличие кислородсодержащих групп идентифицированы наличием спектра 1706 ^{см⁻¹}. Наличие полосы 3338 ^{см⁻¹} может свидетельствовать о присутствии NH или OH, или обеих групп в молекуле.

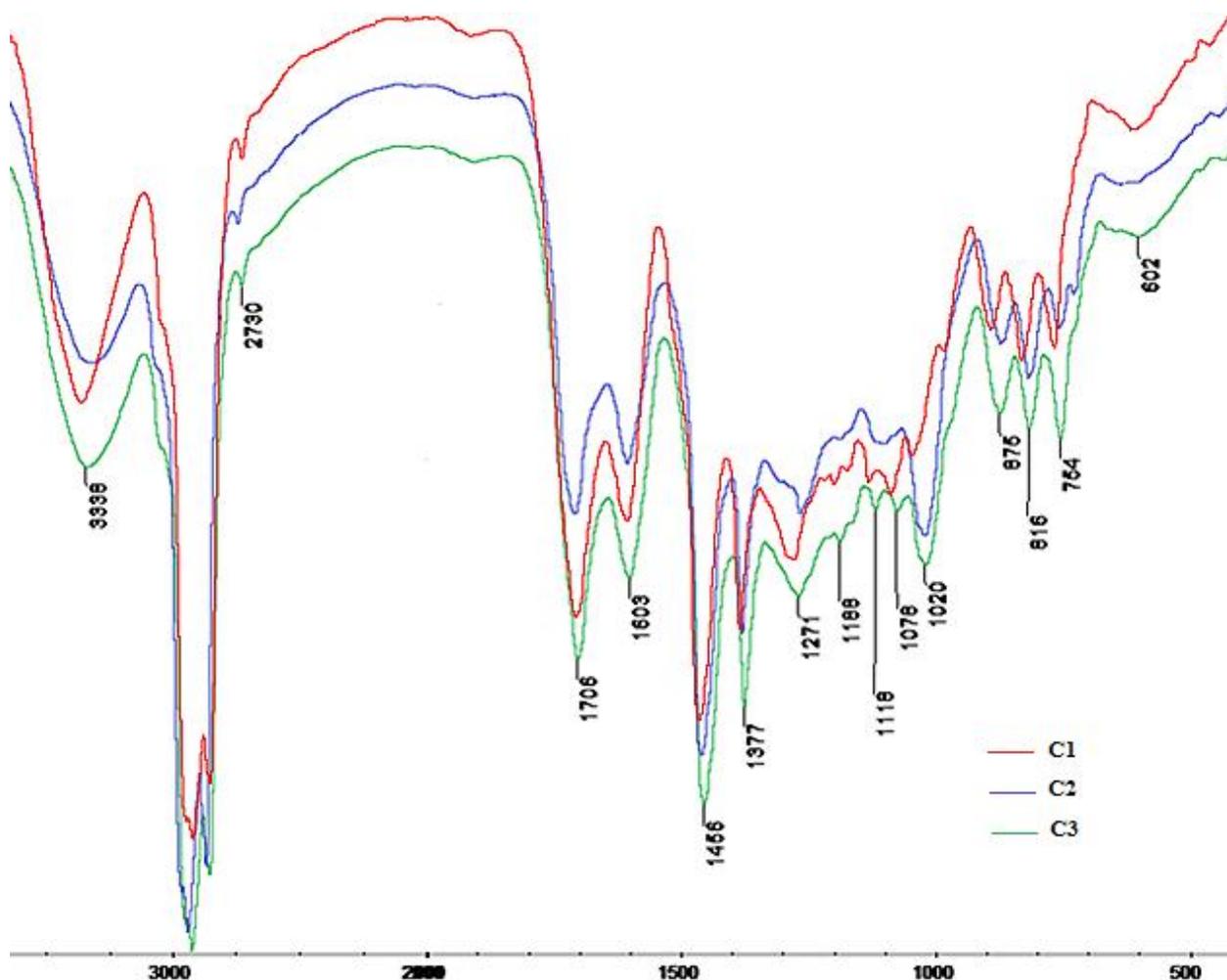


Рисунок 3.3 – ИК-спектры продуктов термоллиза масел (смолы)

В таблице 3.6 показаны результаты расчетов ИК-коэффициентов характерных для смол разной природы. Большой коэффициент ароматичности, по сравнению с другими смолами, характерен для смол C_2 ($C_{ар}=2,05$). Это значит что отношение ароматических фрагментов к алкановым больше в смолах C_2 . Коэффициент ароматичности $C_{ар}$ имеет похожие значения для C_1 и C_3 . Низкое отношение замещенных структур к общему содержанию ароматических фрагментов характерное для смол C_1 и C_3 , может свидетельствовать о высоком содержании моноциклических ароматических углеводородов, смолы C_2 имеют немного больше значение коэффициента по сравнению с C_1 и C_3 , но все также их структура обладает большим содержанием моноциклических ароматических фрагментов.

Меньшим условным содержанием суммарных алифатических фрагментов $C_{ал}$ обладают смолы C_1 , по сравнению со смолами C_2 и C_3 ,

Таблица 3.6 – ИК-коэффициенты смол

ИК-коэффициенты	СМОЛЫ		
	C_1	C_2	C_3
$C_{ар}$	1,82	2,05	1,70
$C_{зам}$	0,51	0,62	0,53
$C_{ал}$	1,95	2,60	2,15
C_p	0,73	0,67	0,71
$C_{алк}$	1,96	2,22	2,12
$C_{ок}$	0,70	0,46	0,61
$C_{сер}$	0,41	0,49	0,44

Коэффициент разветвленности в смолах различного состава имеют приблизительные значения, что означает их похожую разветвленность. Наименьшее значение коэффициента $C_{алк}$ видно в продукте термолиза C_1 , как и в продукте термолиза M_1 , исходные масла которого характеризовались высоким содержанием полиароматических структур, насыщенных углеводородов и низким отношением Н/С. Условные содержания кислородсодержащих групп больше в смолах M_1 . Сульфоксидных групп, судя по коэффициенту $C_{сер}$, больше в смолах C_2 , причем в исходных маслах $ИМ_2$ содержание серы было наибольшим, по сравнению с другими маслами.

Таким образом, смолы (C_1) термолиза Русских масел обладают средним содержанием ароматических фрагментов, по сравнению с другими смолами, с большим содержанием моноароматических фрагментов, включающих группы сульфоксидов и большое содержание кислородсодержащих групп.

Смолы C_2 также характеризуются ароматическими структурами, имеющими в своем составе большое количество моноароматических фрагментов в большей степени, чем би- и триароматических, также для структуры смол характерны большое содержание алифатических и алкановых фрагментов, малая разветвленность и большое наличие сульфоксидных групп. По смолам C_3 наблюдается промежуточная закономерность по значениям всех коэффициентов, кроме коэффициента

ароматичности, в содержании ароматических структур C_3 уступают смолам C_1 и C_2 .

На рисунке 3.4 показаны ИК-спектры асфальтенов полученных термолизом масел нефтей различного состава. Полосы поглощения 1450 , 2725 и 1377 cm^{-1} характерны для колебаний СН связей алкильных групп CH_2 и CH_3 . Наличие ароматических структур в асфальтенах характеризуются наличием полос 750 , 809 , 871 , 1592 cm^{-1} . Полоса поглощения 1033 cm^{-1} свидетельствует о присутствии сульфоксидных групп $S=O$ -, а полоса 3401 cm^{-1} о присутствии амидных групп NH .

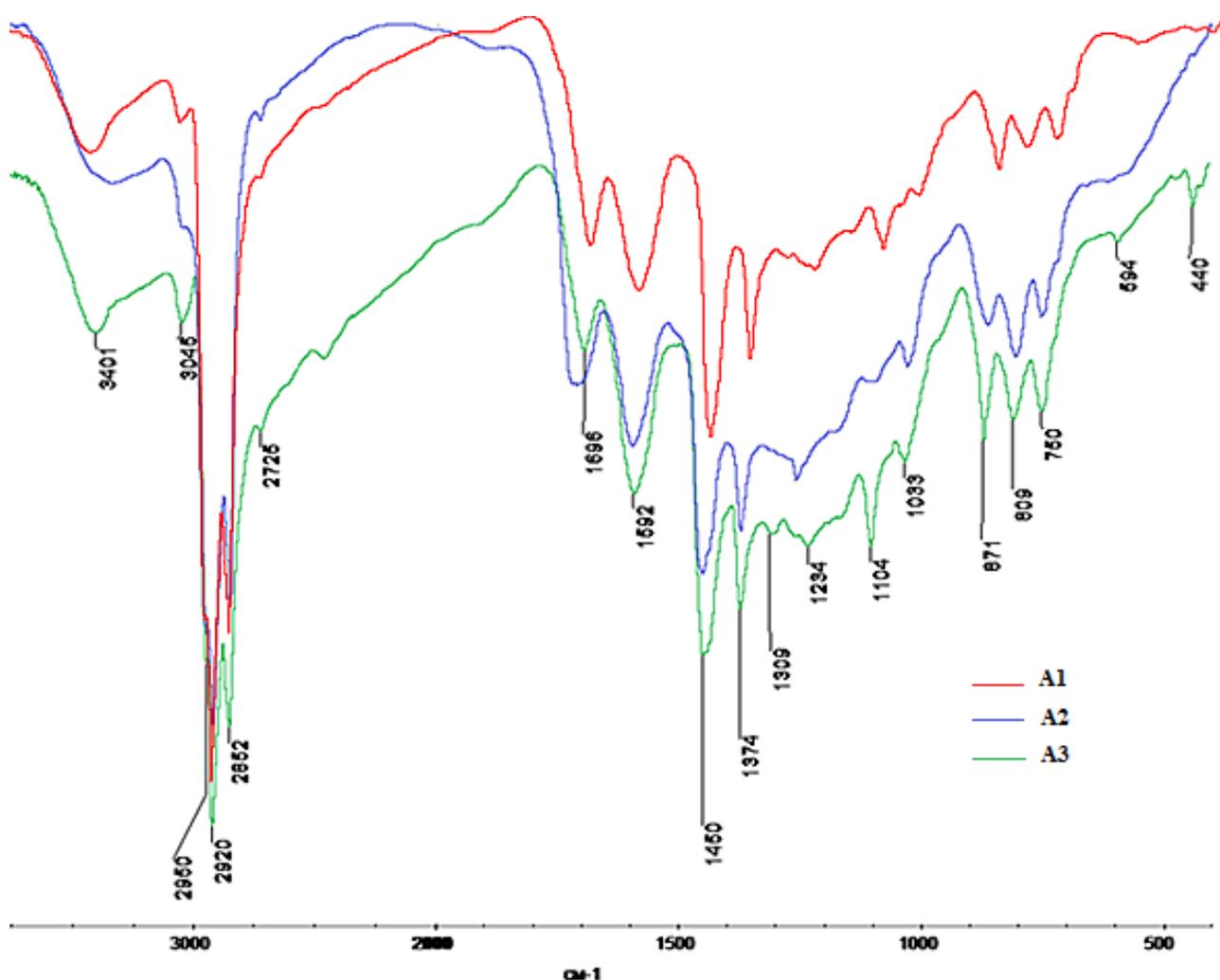


Рисунок 3.4 – ИК-спектры продуктов термолиза масел (асфальтены)

В таблице 3.7 изображены результаты расчетов ИК-коэффициентов характерных для асфальтенов разного химического состава. Высоким коэффициентом ароматичности обладают асфальтены А1 (4,03),

Таблица 3.7 – ИК-коэффициенты асфальтенов

ИК- коэффициенты	Асфальтены		
	A ₁	A ₂	A ₃
C _{ар}	4,03	1,63	1,37
C _{зам}	0,52	0,64	0,82
C _{ал}	1,72	1,54	1,62
C _р	0,77	0,87	0,88
C _{алк}	1,57	1,95	2,16
C _{ок}	0,47	0,52	0,34
C _{сер}	0,38	0,49	0,55

Для A₁ характерен коэффициент ароматичности в 2,5 раза превышающий коэффициент ароматичности у A₂. Наибольшим коэффициентом C_{зам} обладают асфальтены A₃, исходные масла которых в групповом составе имели преимущество по содержанию полиароматических соединений. Наименьший коэффициент C_{зам} характерен для асфальтенов A₁, исходные масла которого имели в групповом составе большое содержание насыщенных и полиароматических углеводородов. Наибольшее значение коэффициента C_{ал} у асфальтенов A₁. Небольшими значениями коэффициентов разветвленности обладают все асфальтены разного химического состава, причем наибольшее значение коэффициента у асфальтенов A₂ и A₃, в составе исходных масел которых были больше значения отношения Н/С и содержание моно- би- и триароматических соединений.

4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

4.1. Предпроектный анализ

4.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования

Научно – исследовательская работа – это совокупность трудовых процессов по решению технической задачи на основе технического предположения.

В зависимости от проблемы, глубины ее решения выделяют три этапа НИР:

1. Теоретические (фундаментальные);
2. Поисковые;
3. Прикладные;

Теоретические исследования – это работа по созданию новых теорий, открытие новых методов синтеза и анализов, получения новых представлений о структуре, свойствах веществ и т. д. Теоретические исследования приводят к более быстрому развитию науки и техники.

Поисковые НИР направлены на выявление технико-экономических возможностей и конкретных путей практического применения в соответствующих промышленных областях, принципиально новых для них способов и средств производства продукции.

Прикладные работы непосредственно направлены на создание новых или модернизацию имеющихся технологических процессов, продуктов, методов производства, средств автоматизации. Работы этой группы направлены, на достижение определенной практической цели, выполнение конкретной задачи.

Данная магистерская диссертация относится к группе прикладных исследований, целью которых является изучение процесса термкрекинга и

его тяжелых продуктов, выявление закономерностей термических превращений.

Планирование научного – исследовательской работы (НИР) позволяет определить рациональное использование времени специалистов и значительно сократить срок выполнения работы.

Для того, чтобы работа была проведена в кратчайший срок и наиболее эффективно, необходимо заранее продумать такую систему мероприятий, которая позволяет организовать работу рациональным образом.

Таблица 4.1 – Сегментирование рынка

	Химия нефти	Переработка нефти	Высокомолекулярные соединения нефти
1	2	3	4
Исследовательские центры университетов			
Научные центры			
Нефтяные компании			

Были определены рынки сегментирования: наиболее интересным представляется рынок исследования химии нефти и высокомолекулярных соединений. Хотя эти направления и являются конкурентными, но чтобы выявить закономерности в химии нефти и строении высокомолекулярных соединений нефти, таких как смолы и асфальтены требуется большая ресурсная база и не малое количество работ других исследователей.

4.1.2 SWOT–анализ

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

Целью SWOT–анализа является определение всех сильных и слабых сторон научной разработки, которые рассматриваются как внутренние факторы, а также изучение внешних факторов, каковыми являются рыночные возможности и угрозы, для получения четкого представления основных направлений развития предприятия. На основе такого исследования организация должна максимально использовать свои сильные стороны, попытаться преодолеть слабости, воспользоваться благоприятными возможностями и защититься от потенциальных угроз. Результаты исследования приведены в матрице SWOT (Таблица 6).

Сильные стороны проекта

Термические воздействия на нефть встречаются очень часто в процессе переработки нефти. Термические превращения позволяют разделить нефть и получить нефтепродукты, улучшить их при таких процессах как кат. Крекинг, терм. Кренкинг. Данные виды термолиза в нынешнее время встречаются на каждом НПЗ. Изучение механизма образования нежелательных компонентов – асфальтенов, кокса в термическом процессе является первостепенной задачей, ведь зная механизм их образования допускается возможность изобретения добавки, которая сможет предотвратить образование нежелательных компонентов нефтепереработки.

Слабые стороны проекта

На данный момент, проект находится на стадии научных исследований. Одним из существенных минусов является нехватка денежных средств для исследований и приобретения необходимого оборудования.

В настоящее время сложно составить конкуренцию на рынке изучения термических воздействий, в связи с отсутствием достаточного финансирования и нужного оборудования для исследования, т.к. иностранные конкуренты используют более широкий и

модернизированный спектр оборудования для получения и исследования масел полученных термическими превращениями.

Возможности

Данное исследование вполне может удовлетворить спрос международного и российского рынков при достаточном финансировании. В настоящее время исследование в термических процессах нефтей и нефтепродуктов являются наиболее значимыми и актуальными. Данное исследование будет иметь спрос для других научных организаций, а также для НПЗ.

Угрозы

Главной угрозой данного проекта является заполнение международного и российского рынков материалами по исследованию данной проблемы. Опираясь на это, финансирование нашего проекта может быть уменьшено, что в свою очередь значительно повлияет на процесс развития научной стороны нефтеперерабатывающих процессов. Так же одной из угроз являются вывод из строя технического оборудования, которое существенно будет влиять на проведения исследований.

В таком случае, должна быть составлена итоговая матрица SWOT–анализа, которая приводится в магистерской диссертации (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Сильные и слабые стороны НТИ

	Сильные стороны научного исследования	Слабые стороны научного исследования
	С1. Возможность ускорить глубину переработки нефти и нефтепродуктов. С2. Экологичность данного исследования. С3. Простая методика исследования; С4. Квалифицированный состав научных сотрудников	Сл1. Стадия развития в России; Сл2. Недостаточная точность проведения эксперимента; Сл3. Использование устаревшей техники для исследования;

Продолжение таблицы 4.2

	Сильные стороны научного исследования	Слабые стороны научного исследования
<p>Возможности:</p> <p>В1. Стабильно возрастающая потребность российской и мировой нефтепереработки в увеличении глубины переработки нефтяного сырья.</p> <p>В2. Меньшая утилизация тяжелых нефтяных остатков и тяжелой нефти, т.е. меньшее загрязнение окружающей среды.</p>	<p>1. Исследование поведения масляной фракции тяжелой нефти в следствии термических превращений.</p> <p>2. Анализ вредных веществ при проведении термического превращения.</p>	<p>1. Ограниченность экспериментальных образцов</p> <p>2. Возможна утилизация остатков после термического превращения, имеющих худшие экологические показатели, нежели до термического превращения.</p>
<p>Угрозы:</p> <p>У1. Развитая конкуренция исследований в области термических превращений</p> <p>У2. Малая достоверность исследования на основании малого количества исследованных образцов.</p>	<p>1.Продвижение проекта с целью создания спроса</p> <p>2. Развитие конкурентной среды.</p>	<p>1. Необходимо дальнейшее исследование термических превращений с использованием в качестве образцов других тяжелых нефтей, для дальнейшей достоверности научного исследования.</p> <p>2. Необходимо повторно провести эксперименты с данными образцами при другом времени термического превращения</p>

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 (табл.4.3). 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 «-».

Таблица 4.3 – Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта					
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4
	B1	+	+	+	+
	B2	+	+	-	0
Сильные стороны проекта					
Угрозы проекта		C1	C2	C3	C4
	У1	+	0	+	+
	У2	0	+	+	+
Слабые стороны проекта					
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3	
	B1	+	-	0	
	B2	-	0	-	
Слабые стороны проекта					
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3	
	У1	-	+	0	
	У2	-	+	+	

4.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения). Для этого необходимо заполнить специальную форму, содержащую показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта (табл. 4.4)

Таблица 4.4 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к
коммерциализации

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

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	5	5
15	Проработан механизм реализации научного проекта	4	4
	ИТОГО БАЛЛОВ	46	45

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле [23]:

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

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению; B_i – балл по i -му показателю.

Значение $B_{\text{сум}}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Так, если значение $B_{\text{сум}}$ получилось от 75 до 60, то такая разработка считается перспективной, а знания разработчика достаточными для успешной ее коммерциализации. Если от 59 до 45 – то перспективность выше среднего. Если от 44 до 30 – то перспективность средняя. Если от 29 до 15 – то перспективность ниже среднего. Если 14 и ниже – то перспективность крайне низкая.

Значение степени проработанности научного проекта $B_{\text{сум}} = 46$ и уровня имеющихся знаний у разработчика $B_{\text{сум}} = 45$ позволяет говорить о средней перспективности разработки и слабой готовности разработки к коммерциализации.

4.1.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Для коммерциализации результатов проведенного научно–технического исследования наиболее целесообразно использовать следующие методы:

1. Передача интеллектуальной собственности в уставной капитал предприятия.

2. Инжиниринг, т.е. заключение договора с предприятием, на котором осуществляется улучшение полученных продуктов термических путем. На основании договора производство, как заказчик, предоставляет имеющиеся данные по составу тяжелой нефти или иного вида тяжелого углеводородного продукта. Научная группа исследователей, как консультант, предоставляет такие услуги, как: исследование, прогнозирование продуктов термического превращения, а также прогнозирование коксообразования, исследование добавок для получения более легкого продукта с меньшим коксообразованием. После такого обмена, научной группой разрабатываются добавки для улучшения продуктов термических процессов, внедряется в предприятие и выходит на рынок. Этот вариант является более реальным, так как в данном случае интеллектуальная собственность останется за научной группой, и она сможет развить данную тему и возможно выпустить добавку для улучшения термических процессов.

4.2 Инициация проекта

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

В таблице 4.5 перечислены заинтересованные стороны проекта.

Таблица 4.5 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Национальный исследовательский Томский политехнический университет	1. Защита магистерской диссертации
СО РАН Институт химии нефти	Выполнение проекта, предоставление оборудования, хим. реагентов, образцов исследования, контроль и руководство по выполнению работы.

Далее в таблице 4.6 представлены цели проекта и ожидаемые результаты.

Таблица 4.6 – Цели и результаты проекта

Цели проекта:	1.Изучение углеводородного состава и структуры соединений масел тяжелой нефти Зюзеевского Русского и Усинского месторождений с использованием экстракции, термолиза и химической деструкции; 2.Оценка коммерческого потенциала и перспектив проведения исследования; 3. Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.
---------------	--

Продолжение таблицы 4.6

Ожидаемые результаты проекта:	1. Характеристика особенностей строения САВ; 2. Оценка эффективности исследования.
Критерии приемки результата проекта:	Завершенность; Целесообразность исследования.
Требования к результату проекта:	1. Полностью завершен эксперимент; 2. Имеются все данные по исследованию; 3. Приведены расчеты, анализы, методики исследования.

Организационная структура проекта

Таблица 4.7 – Рабочая группа проекта

ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, часы
Корнеев Д.С. СО РАН Институт химии нефти, к.х.н., научный сотрудник ЛУиВСН	Руководитель проекта	Ответственность за реализацию проекта в пределах заданных ограничений по ресурсам, координирование деятельности участников проекта.	140
Бешагина Е.В., НИ ТПУ, ОХИ, к.х.н., доцент	Руководитель проекта	Ответственность за теоретическую базу исследования, координирование деятельности проекта.	140
Маланина В.А., НИ ТПУ, ОСГН, доцент	Консультант	Консультант по части «Финансовый менеджмент»	4
Скачкова Л.А., ООТД, старший преподаватель	Консультант	Консультант по части «Социальная ответственность»	4
	Консультант	Консультант по части «Иностранный язык»	4
Шкута М.К., НИ ТПУ, Магистр	Исполнитель	Проведение необходимых исследований и экспериментов	270

4.3. Планирование управления научно-техническим проектом

4.3.1 План проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный и сетевой графики проекта.

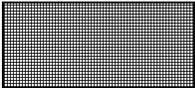
Таблица 4.8– Календарный план проекта

Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
Выбор направления исследования	3	20.09.2019	23.09.2019	Корнеев Д.С. Бешагина Е.В.
Изучение литературы, источников со схожей тематикой	150	17.10.2019	15.01.2020	Шкута М.К.
Экспериментальная часть	100	20.01.2020	30.04.2020	Шкута М.К. Корнеев Д.С. Бешагина Е.В.
Обработка всех результатов	15	10.04.2020	25.04.2020	Шкута М.К. Корнеев Д.С. Бешагина Е.В.
Оформление магистерской диссертации	45	15.04.2020	30.05.2020	Шкута М.К.

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ (таблица 4.9).

Таблица 4.9 – Календарный план–график проведения НИОКР по теме

Вид работ	Исполнители	Т _к , кал, дн	Продолжительность выполнения работ																							
			сент			окт			дек			январь			февр			март			апрель			май		
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Выбор направления исследования	Руководители	3																								
Изучение литературы, источников со схожей тематикой	Магистрант	150																								
	Руководители																									
Экспериментальная часть	Руководители	100																								
	Магистрант																									
Обработка всех результатов	Руководители Магистрант	15																								
Оформление магистерской диссертации	Магистрант	45																								

Руководители  Магистрант 

4.3.2 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

Расчет материальных затрат НТИ

Таблица 4.10 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб	Затраты на материалы, (З _м), руб.
Бензол	Л	3	350	1050
Гексан	Л	6	705	4230
Хлороформ	Л	3	935	2805
Этанол	Л	3	180	540
SiO ₂ (АСК)	кг	2	1060	2120
HCl	Л	0,008	67	0,54
Формалин	Л	0,010	63	0,63
Al ₂ O ₃	кг	0,5	86	43
Фильтровальная бумага «Синяя лента»	шт	250 за упаковку	250	250
Вата	1	90	90	90
Итого: 11129,2 рублей				

Расчет затрат на специальное оборудование для экспериментальных 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. Амортизационные отчисления рассчитываются как:

$$AO = \frac{ПС}{СЭ} \cdot 10,3,$$

где АО – амортизационные отчисления в месяц, руб

ПС – первоначальная стоимость, руб

СЭ – срок эксплуатации, месяцев

10,3 – срок научного проекта, мес (310 дней)

Таблица 4.11– Расчет бюджета затрат на приобретение
спецоборудования для научных работ

№ п/	Наименование оборудования	Кол-во	Цена единицы оборудования, руб.	Срок эксплуатации оборудования, лет	Амортизационные отчисления, руб.	Общая стоимость оборудования, руб.
1	Колба круглодонная со шлифом, 500 мл	5	150	-	-	750
2	Колба плоскодонная, 250 мл	5	100	-	-	500
3	Стакан мерный, 100 мл	6	105	-	-	630
4	Цилиндр мерный, 2000 мл	1	900	-	-	900
5	Колонка хроматографическая	3	550	-	-	1650
6	Пипетка	2	20	-	-	40
7	Холодильник обратный	2	520	-	-	1040
8	Аппарат Сокслета	2	1700	-	-	3400
9	Стеклянная палочка	1	15	-	-	15
10	Плитка электрическая	2	500	-	-	1000
11	Воронка стеклянная	2	200	-	-	400
12	Муфельная печь	1	45000	10	3862,5	-
13	Весы лабораторные аналитические	1	15000	9	1431	-
14	Весы лабораторные технические	1	40000	9	3815	-
Итого: 19433,5 руб.					9108,5	10325

Основная заработная плата

Статья расчета заработной платы включает в себя основную заработную плату работников и дополнительную.

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

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата, руб.; $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата, руб.

В свою очередь основная заработная плата определяется как:

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

где $T_{раб}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб.дн.; $Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Средняя заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_M \cdot M}{F_D} \quad (3)$$

где Z_M – месячный должностной оклад работника, руб.; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года (при 24 днях $M=11,2$ мес., при 48 днях $M=10,4$ мес.); F_D – действительный годовой фонд рабочего времени персонала, раб.дн. (табл. 4.12).

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_M = Z_6 \cdot (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}} \quad (4)$$

где Z_6 – базовый оклад, руб.; $k_{\text{пр}}$ – приемлемый коэффициент; $k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок; $k_{\text{р}}$ – районный коэффициент.

Таблица 4.12 – Баланс рабочего времени за два года

Показатели рабочего времени	Руководители ИХН СО РАН	Руководитель ТПУ	Инженер
Календарное число дней	730	730	730
Количество нерабочих дней			
- выходные дни	101	101	101
- праздничные дни	14	14	14
Потери рабочего времени			
-отпуск	48	48	48
-невыходы по болезни	4	4	6
Действительный годовой фонд рабочего времени (за два года)	563	563	561

Размер заработной платы научных сотрудников НИ ТПУ определяется в соответствии с Приказом об оплате труда профессорско-преподавательского состава, надбавок и районного коэффициента (табл.4.13).

Таблица 4.13 – Расчет основной заработной платы

Исполнитель	Z_6 , руб.	$k_{\text{р}}$	Z_M , руб.	$Z_{\text{дн}}$, руб.	$T_{\text{раб}}$, раб.дн.	$Z_{\text{осн}}$, руб.
Руководитель ИХН СО РАН	19900	1,3	25870	461,3	563	259712
Руководитель ТПУ	36800	1,3	47840	853,1	563	480295
Инженер	17000	1,3	22100	409,7	561	229842

Дополнительная заработная плата рассчитывается в размере 12% от основной заработной платы в качестве выплат за отпуска, выслугу лет, общественные работы и т.д.

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

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты.

Таблица 4.14– Дополнительная заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель ИХН СО РАН	Руководитель ТПУ	Инженер
Основная зарплата	259712	480295	229842
Дополнительная зарплата	31165	57635	27581
Итого	290877	537930	257423

В соответствии с №212-ФЗ от 24.07.2009 (34 ст. Налогового Кодекса РФ с 04.05.2017) сумма отчислений в Пенсионный Фонд, медицинское и социальное страхование составляет 30,2 % от размера заработной платы. Сумма налога на составит 328042 руб.

Сумма расходов на научные и производственные командировки составляет 10% от суммы основной и дополнительной заработной платы всего персонала, занятого на выполнении проекта. Эта сумма составит 108623 руб.

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды. Отчисления на социальные нужды (30,2% от статьи заработной платы) составили 328042 рублей.

Таблица 4.15 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель от ИХН	Руководитель от НИ ТПУ	Исполнитель
Начисленная зарплата	290877	537930	257423

Заработная плата	Руководитель от ИХН	Руководитель от НИ ТПУ	Исполнитель
Взносы в социальные фонды	87844,9	162454,9	77742
Фонд оплаты труда	1414272		

Накладные расходы

В эту статью включаются затраты на управление и хозяйственное обслуживание, которые могут быть отнесены непосредственно на конкретную тему. Кроме того, сюда относятся расходы по содержанию, эксплуатации и ремонту оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий, сооружений.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

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

Где $k_{\text{накл}}$ - коэффициент накладных расходов.

$$C_{\text{накл}} = 0,8 \cdot (290877 + 537930 + 257423) = 868984 \text{ руб}$$

Таблица 4.16 – Полная смета затрат на выполнение проекта

Статьи	Затраты, руб
Основные и вспомогательные материалы	11129,2
Специальное оборудование	10325
Амортизация	9108,5
Фонд оплаты труда	1414272
Накладные расходы	868984
Итого	2313819

4.3.3 Организационная структура проекта

В практике используется несколько базовых вариантов организационных структур проектов: функциональная, проектная, матричная.

Выполнение данного исследования можно представить в виде проектной организационной структуры. Проектная организационная структура представлена на рисунке.



Рисунок 4.1– Проектная структура проекта

4.3.4 Матрица ответственности

С целью распределения ответственности между участниками проекта сформирована матрица ответственности, представленная в таблице.

Степень участия в проекте может характеризоваться следующим образом:

- Ответственный (О) – лицо, отвечающее за реализацию этапа проекта и контролирующее его ход.
- Исполнитель (И) – лицо (лица), выполняющие работы в рамках этапа проекта.
- Утверждающее лицо (У) – лицо, осуществляющее утверждение результатов этапа проекта (если этап предусматривает утверждение).
- Согласующее лицо (С) – лицо, осуществляющее анализ результатов проекта и участвующее в принятии решения о соответствии результатов этапа требованиям.

Таблица 4.17 – Матрица ответственности

Этапы проекта	Руководитель	Магистрант
Выбор направления исследования	У	О
Согласование плана диссертации	У	О
Литературный обзор	С	И
Наработка масел для проведения термолиза	С	И
Исследование углеводородного состава масел	С	И
Термолиз масляной фракции	С	И
Разделение продуктов термолиза	С	И
Исследование продуктов термолиза	С	О
Обработка всех результатов	С	И
Оформление магистерской диссертации	С	О

4.3.5 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. Риски проекта приведены в Таблице 4.18.

Таблица 4.18 – Риски проекта

№	1
Риск	Погрешность измерений
Потенциальное воздействие	Неточность прибора, человеческий фактор
Вероятность наступления (1-5)	2-3
Влияние риска (1-5)	5
Уровень риска	Высокий
Способы смягчения риска	Проверка работы прибора и хода измерений
Условия наступления	Выход прибора из строя, невнимательность

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

4.4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования

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

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. 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 4.19 – Группировка затрат по статьям аналогов разработки (руб)

Вариант исполнения аналога	Сырье, материалы	Специальное оборудование для научных работ	Основная заработная плата	Социальные отчисления	Плановая себестоимость
№ 1	35000	100000	2000000	604000	2739000
№ 2	20000	60000	1300000	392600	1772600
№ 3	10000	30000	1000000	302000	1342000

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{2313819}{2739000} = 0,84,$$

$$I_{\Phi}^{a1} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{2313819}{2313819} = 1,$$

$$I_{\Phi}^{a2} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{1772600}{2313819} = 0,76,$$

$$I_{\Phi}^{a3} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{1342000}{2313819} = 0,58,$$

где Φ_{pi} – стоимость i-го варианта исполнения; Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта.

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

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p, \quad (12)$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов; a_i – весовой коэффициент i-го параметра; b_i^a, b_i^p – бальная оценка i-го параметра для аналога и разработки; n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности рекомендуется проводить в форме таблицы, пример которой приведен ниже (таблица 4.20).

Таблица 4.20 – Оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Коэффициент параметра	Данная разработка	Аналог 1	Аналог 2	Аналог 3
Рост производительности труда пользователя	0,1	5	4	4	3
Удобство в эксплуатации	0,15	5	5	3	2
Помехоустойчивость	0,15	5	5	3	2
Энергосбережение	0,20	4	4	2	2
Надежность	0,25	5	4	2	1
Материалоемкость	0,15	1	2	1	1
Итого	1	25	24	15	11

$$I_m^p = 5 \cdot 0,1 + 5 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,25 + 1 \cdot 0,15 = 4,2$$

$$I_m^{a1} = 4 \cdot 0,1 + 5 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,25 + 2 \cdot 0,15 = 4,0$$

$$I_m^{a2} = 4 \cdot 0,1 + 3 \cdot 0,15 + 3 \cdot 0,15 + 2 \cdot 0,2 + 1 \cdot 0,25 + 1 \cdot 0,15 = 2,1$$

$$I_m^{a3} = 3 \cdot 0,1 + 2 \cdot 0,15 + 2 \cdot 0,15 + 2 \cdot 0,2 + 1 \cdot 0,25 + 1 \cdot 0,15 = 1,7$$

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

$$I_{\text{финр}}^p = \frac{I_m^p}{I_{\phi}^p} = \frac{4,2}{0,84} = 5$$

$$I_{\text{финр}}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_{\phi}^{a1}} = \frac{4,0}{1,0} = 4,0$$

$$I_{\text{финр}}^{a2} = \frac{I_m^{a2}}{I_{\phi}^{a2}} = \frac{2,1}{0,76} = 2,76$$

$$I_{\text{финр}}^{a3} = \frac{I_m^{a3}}{I_{\phi}^{a3}} = \frac{1,7}{0,58} = 2,93$$

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

Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{\text{ср1}} = \frac{I_{\text{финр}}^p}{I_{\text{финр}}^{a1}} = \frac{4,24}{4,0} = 1,06 \quad (16)$$

$$\mathcal{E}_{\text{ср2}} = \frac{I_{\text{финр}}^p}{I_{\text{финр}}^{a2}} = \frac{4,24}{3,68} = 1,15 \quad (17)$$

$$\mathcal{E}_{\text{ср3}} = \frac{I_{\text{финр}}^p}{I_{\text{финр}}^{a3}} = \frac{4,24}{4,14} = 1,02 \quad (17)$$

Таблица 4.21 – Сравнительная эффективность разработки

Показатели	Аналог 1	Аналог 2	Аналог 3	Разработка
Интегральный финансовый показатель разработки	1	0,57	0,41	0,75
Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4	2,1	1,4	4,2

Продолжение таблицы 4.21

Показатели	Аналог 1	Аналог 2	Аналог 3	Разработка
Интегральный показатель эффективности	4	3,68	4,14	4,24
Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,06	1,15	1,02	1

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволило определить, что существующий вариант решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является наиболее приемлемым.

5 Социальная ответственность

Данная магистерская диссертация направлена на изучение смолисто-асфальтеновой части продуктов термолиза масел тяжелых нефтей различного химического состава. Благодаря этому исследованию получится выявить закономерности термических превращений высокомолекулярных соединений, которые могут быть использованы для разработки новых технологий переработки тяжелых нефтей.

Лаборатория углеводородов и высокомолекулярных соединений (ЛУВиВСН) занимается изучением состава, строения, свойств гетероорганических соединений и их практическим применением.

Каждое помещение лаборатории обслуживает отдельная местная вытяжная система. Все технологические работы, связанные с выделением вредных химических веществ, проводятся в вытяжных шкафах.

Время работы лабораторного оборудования (вытяжных шкафов) в сутки 4 часа, в год 800 часов.

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

5.1.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства, характерные для рабочей зоны

По «ТК РФ Статья 212» работодатель обязан обеспечить безопасные условия работы и охрану труда [57].

Одним из факторов комфортности рабочей среды является организация рабочего места. Рабочее место — это часть помещения лаборатории, имеющая площадь и объем, достаточный для размещения сотрудника и необходимого оборудования. Рабочее место должно соответствовать ГОСТ 12.2.032-78 «Рабочее место при выполнении работ сидя» и ГОСТ 12.2.033-78 «Рабочее место при выполнении работ стоя» [58, 59].

5.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей

зоны

Согласно ГОСТ 12.2.032-78 [58] при компоновке рабочего места, должны быть соблюдены следующие условия:

1) рабочий стол должен быть устойчивым, иметь однотонное неметаллическое покрытие, не обладающее способностью накапливать статическое электричество;

2) рабочий стул должен иметь дизайн, исключаящий онемение тела из-за нарушения кровообращения при продолжительной работе на рабочем месте;

3) рабочее место должно соответствовать техническим требованиям и санитарным нормам.

Все работники лаборатории обязаны пройти инструктаж по технике безопасности: знать меры при возникновении аварийных ситуаций, расположение первичных средств пожаротушения, план эвакуации и нахождение кнопок оповещения.

От каждого работника лаборатории требуется соблюдение следующих правил:

– к работе не допускаются лица, не прошедшие инструктаж (периодичность для студентов – 2 раза в год);

– работа с химическими веществами запрещена беременным женщинам и

– несовершеннолетним [ИОТ - 003 - 10];

– продолжительность работы в лаборатории составляет не более 8 часов в день (перерывы через каждые 45-50 минут)

– периодичность медосмотров – раз в год [ПРИКАЗ от 12 апреля 2011 г. N 302Н].

– при работе с химическими веществами следует предотвратить любую возможность проникновения в организм человека: через легкие, кожу или через рот;

- не использовать высокоопасные растворители для технических целей (мытья посуды);
- любые работы с газообразными, летучими или пылящими жидкими и твердыми веществами проводить только в вытяжном шкафу при включенной вентиляции, летучие твердые и жидкие вещества держать плотно укупоренными, а наиболее летучие — на специальных полках в вытяжном шкафу, взвешивать летучие твердые и жидкие вещества только в плотно закрывающихся сосудах;
- проникновение ядов в организм через кожу можно предотвратить или уменьшить путем соблюдения личной гигиены и применения спецодежды.

5.2 Производственная безопасность

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

При проведении работы в химической лаборатории на человека воздействует ряд опасных и вредных факторов. Поэтому для обеспечения безопасности необходим анализ этих опасностей. На основе анализа необходимо разработать систему мероприятий, позволяющих максимально снизить или полностью исключить возможность угрозы жизни и здоровью человека.

Перечень возможных опасных и вредных производственных факторов [60], характерных для проектируемой производственной среды, представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Подготовка образцов к термолизу	Термолиз образцов	Исследование продуктов термолиза	
1. Метеорологические условия лаборатории	+	+	+	СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
2. Вредные химические вещества	-	-	+	1. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. 2. ГН 2.2.5.3532–18. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
3. Производственный шум	+	-	+	ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.
4. Недостаточная освещенность	+	+	+	СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий.
5. Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека	+	+	+	1. ГОСТ 12.1.030-81 ССБТ. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление. 2. ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов.
6. Факторы пожарной и взрывной природы	+	+	+	1. ГОСТ 12.1.010-76 ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования. 2. Федеральный закон от 22.07.2013 г. №123 – ФЗ, Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.

7. Термические опасности	+	+	+	Федеральный закон от 22.07.2013 г. №123 – ФЗ, Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.
--------------------------	---	---	---	--

5.2.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований

5.2.1.1 Метеорологические условия

На восприимчивость организма к вредным веществам оказывают влияние метеорологические условия. Микроклимат в лаборатории характеризуется совокупностью метеорологических элементов:

- температурой;
- влажностью;
- скоростью движения воздуха;
- тепловым излучением от нагретых поверхностей оборудования и обрабатываемых материалов.

Увеличение температуры воздуха выше нормы ведет к усиленному потоотделению, ускорению многих биохимических процессов [61]. Учащенное дыхание и усиление кровообращения ведут к увеличению поступления вредных веществ через органы дыхания. Расширение сосудов кожи и слизистых оболочек повышает скорость всасывания токсичных веществ через кожу и дыхательные пути. Повышенная температура воздуха увеличивает летучесть многих веществ и повышает их концентрацию в воздухе рабочей зоны. Влажность воздуха повышает опасность отравления раздражающими газами. Растворение газов и образование тумана кислот и щелочей ведет к усилению раздражающего действия на слизистую оболочку.

Нормирование метеорологических условий рабочей зоны производственных помещений приводят согласно ГОСТу 12.1.005-88 [61].

Допускаемое состояние микроклиматических условий - это взаимосвязь параметров микроклимата, которые при длительности и систематическом воздействии на человека могут вызывать изменения функционального и теплового соотношения организма и напряжение реакций терморегуляции, не выходящие за пределы физиологических приспособительных возможностей. При этом не возникает повреждений или нарушения состояния здоровья, но могут наблюдаться состояния теплового дискомфорта, ухудшения самочувствия и понижение работоспособности.

Согласно, производственные помещения по избыткам тепла, воздействующего на изменение температуры воздуха в помещениях, условно делятся на:

1. помещения с незначительным избытком явного тепла (до 23 Дж/м с или 20 ккал/м с);
2. помещения со значительным избытком явного тепла (более 25 кДж/м с), относящиеся к категории “горячие цеха”.

В лаборатории температура воздуха в зимнее время года равна 20°C, а в летнее до 22 °С, что соответствует санитарным нормам. Зимой температура поддерживается за счёт батарей центрального отопления. Относительная влажность воздуха составляет 30-40%, скорость движения воздуха не превышает 0,2 м/с, что также соответствует санитарным нормам.

Обеспечение нормативных метеорологических условий и чистоты воздуха на рабочих местах в значительной степени зависит от правильно организованной системы вентиляции. Общие требования к системам вентиляции, кондиционированию воздуха, и воздушного отопления производственных, складских, вспомогательных и общественных зданий и сооружений также соответствуют нормам [62].

5.2.1.2 Вредные вещества

При работе с химическими веществами возможно действие следующих опасных и вредных производственных факторов [63]:

- повышенная загазованность или превышение предельно-допустимой концентрации химических веществ в воздухе рабочей зоны;
- токсичность химических веществ, действующих на дыхательные пути, пищеварительную систему, слизистые оболочки органов зрения и обоняния, кожный покров;

Таблица 5.2 - Физико-химические свойства реактивов

Название	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C	Плотность, г, г/см ³	Класс опасности, группа	ПДК мг/м ³
Ацетон	-95	56,1	0,7899	4, Ша	800/200
Бензол	5,5	80,1	0,8786	2, Ша	15/5
Гексан	-95,3	68,7	0,6548	4, Ша	900/300
Хлороформ	-63,5	58-61,5	1,4984	2, IVa	10/5
Этанол	-117,3	78,37	0,7893	4, Ша	2000/100
Соляная кислота	-114,2	-85,1	1,639	2, V	5

Рекомендуемые средства индивидуальной защиты от химических факторов [64]:

- Костюмы, изолирующие от химических факторов;
- Средства индивидуальной защиты органов дыхания изолирующего типа;
- Средства индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующего типа;
- Одежда специальная защитная, в том числе одежда, фильтрующая защитная от химических факторов;
- Средства индивидуальной защиты глаз от химических факторов;
- Средства индивидуальной защиты рук от химических факторов;
- Средства индивидуальной защиты ног от химических факторов.

Таблица 5.3 - Обеспечение работников смывающими и (или) обезвреживающими средствами

Сотрудники химических лабораторий, занятые на работах с применением: - органических растворителей, технологических масел, смол, сажи, нефтепродуктов;	Мыло туалетное	300 мл
	Жидкие моющие средства в дозирующих устройствах	500 мл
	Защитный крем для рук гидрофильного действия	100 мл
	Регенерирующие, восстанавливающие кремы, эмульсии	100 мл
- разбавленных водных растворов кислот, щелочей, солей, щелочемасляных эмульсий;	Мыло туалетное	300 мл
	Жидкие моющие средства в дозирующих устройствах	500 мл
	Защитный крем для рук гидрофобного действия	100 мл
	Регенерирующие, восстанавливающие кремы, эмульсии	100 мл

5.2.1.3 Производственный шум

Шум оказывает вредное влияние на организм человека, вызывая функциональные расстройства нервной и сердечно-сосудистой систем, быструю утомляемость, снижение внимания и работоспособности, поражение слуха. Допустимые шумовые характеристики регламентируются по ГОСТу [8].

В лабораторном помещении повышенный уровень шума возникает при работе системы вентиляции, вакуумного насоса фильтрации, насоса вакуумного испарителя, компрессора, сушильного шкафа. Существуют

нормы для допустимого уровня звукового давления, уровня звука, эквивалентных и максимальных уровней звука проникающего шума, которые приводятся в нормативных документах [65,66].

Шум представляет собой беспорядочно смешанные звуки различных частот. Человеческим слухом ощущаются звуковые колебания с частотой от 16 до 20 000 Гц. Нормальный уровень громкости, не оказывающий вредного воздействия на органы слуха, для звуков с частотой 1000 Гц соответствует звуковому давлению 60-75 дБ и ниже. Допустимые уровни звукового давления соответствуют значениям, приведенным в таблице 5.4.

Таблица 5.4 Допустимые уровни звукового давления [66].

Вид трудовой деятельности	Уровни звукового давления (дБ) в октановых полосах со среднегеометрическими частотами, Гц									Уровни звука в ДБА
	31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
Научная работа	86	71	61	54	49	45	42	40	38	50

При значениях выше допустимого уровня необходимо предусмотреть СКЗ и СИЗ [67].

СКЗ:

- устранение причин шума или существенное его ослабление в источнике образования;

- изоляция источников шума от окружающей среды средствами звуко- и виброизоляции, звуко- и вибропоглощения;

- применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения;

СИЗ: применение спецодежды, спецобуви и защитных средств органов слуха: наушники, беруши, антифоны.

5.2.1.4 Освещенность

Один из важнейших элементов благоприятных условий труда - освещение помещений и рабочих мест. При правильном освещении улучшается производительность труда, повышаются условия безопасности, снижается утомляемость работающих в лаборатории. Основные требования, которые предъявляются к освещению, заключаются в том, чтобы с его помощью можно было создать наиболее благоприятные условия для работы зрительного аппарата человека [68]. Кроме того, он должен удовлетворять вопросам экономичности, надежности и безопасности. Наиболее благоприятные условия для полного зрительного восприятия создает солнечный свет [69].

Вредным фактором в лаборатории является недостаточность естественного освещения в некоторых местах, т.к. лабораторные исследования проводятся под вытяжкой, куда естественный свет слабо проникает. Освещение, не соответствующее установленным нормам плохо влияет на работоспособность, так как повышается уровень утомляемости, снижаются зрительные функции. В лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений ЛУВиВСН имеются два окна размерами 170×80 см, расположенных под потолком помещения, но этого недостаточно для полноценного освещения, поэтому в помещении предусмотрено искусственное освещение, создаваемое электрическими источниками – светильниками с люминесцентными лампами. Освещение в лаборатории по освещенности относится к IV разряду (работа со средней точностью), наименьший размер объекта различения свыше 0,5-1,0 мм, величина нормируемой освещенности равна 200 лк общего освещения.

5.2.1.5 Электробезопасность

Электробезопасность представляет собой систему организационных и технических мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от

вредного и опасного воздействия электрического тока, электрической дуги, электромагнитного поля и статистического электричества.

В настоящее время оснащение химической лаборатории электрооборудованием высоко. Обеспечение электробезопасности в лаборатории следуют в соответствии с ГОСТ [69-71]. Источниками электроопасности могут быть: сушильный шкаф, электрические плитки, магнитные мешалки. Используемое электрооборудование должно отвечать технике безопасности и условиям его эксплуатации [70].

Электроустановки классифицируют по напряжению: с номинальным напряжением до 1000В (помещения без повышенной опасности), до 1000 В с присутствием агрессивной среды (помещения с повышенной опасностью) и свыше 1000В (помещения особо опасные).

Лаборатория относится к помещению с особой опасностью поражения электрическим током. В помещении применяются следующие меры защиты от поражения электрическим током: недоступность токоведущих частей для случайного прикосновения, все токоведущие части изолированы и ограждены. Недоступность токоведущих частей достигается путем их надежной изоляции, применения защитных ограждений (кожухов, крышек, сеток и т.д.), расположения токоведущих частей на недоступной высоте.

Освобождение пострадавшего от действия тока напряжением свыше 1000В может быть произведено только одним способом. Это отключение соответствующей части электрической установки специально обученными людьми. Пострадавшему следует оказать посильную доврачебную помощь.

В качестве дополнительных изолирующих электротехнических средств используют диэлектрические перчатки, боты, резиновые коврики и дорожки, изолирующие подставки на фарфоровых изоляторах и переносные заземления.

5.2.1.6 Факторы пожарной и взрывной природы

По взрывопожарной и пожарной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В1 - В4, Г и Д, а здания - на категории А, Б, В, Г и Д [71]. Лаборатория углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти относится к классу А. Пожар неэлектрического характера может возникнуть при очистке, перегонке легковоспламеняющихся растворителей.

Повышенная пожарная опасность объектов исследования определена такими факторами, как:

- наличие нефтяных паров в воздушной среде;
- высокая температура и давление нефтепродуктов;
- наличие электроэнергии в электрооборудовании и электроприборах.

Причины возникновения пожара электрического характера: короткое замыкание, перегрузки по току, искрение и электрические дуги, статическое электричество и т. п.

По степени огнестойкости данное помещение относится к 1-й степени огнестойкости по СНиП 2.01.02-85 (выполнено из кирпича, которое относится к трудно сгораемым материалам). Возникновение пожара при работе с электронной аппаратурой может быть по причинам как электрического, так и неэлектрического характера.

Для устранения причин возникновения и локализации пожаров в помещении лаборатории должны проводиться следующие мероприятия:

- а) использование только исправного оборудования;
- б) проведение периодических инструктажей по пожарной безопасности;
- д) отключение электрооборудования, освещения и электропитания при предполагаемом отсутствии обслуживающего персонала или по окончании работ;
- е) курение в строго отведенном месте;

ж) содержание путей и проходов для эвакуации людей в свободном состоянии.

Для локализации или ликвидации загорания на начальной стадии используются первичные средства пожаротушения. Первичные средства пожаротушения обычно применяют до прибытия пожарной команды. Все помещения химической лаборатории имеют средства пожаротушения, которые соответствуют требованиям пожарной безопасности. Надо помнить, горящие нерастворимые в воде вещества нельзя тушить водой (битум, масло, бензин, бензол), а также загоревшуюся электропроводку тушить водой нельзя. В этих случаях нужно применять углекислотный огнетушитель, сухой песок, или покрывать очаг пожара асбестом.

Огнетушители водо-пенные (ОХВП-10) используют для тушения очагов пожара без наличия электроэнергии. Углекислотные (ОУ-2) и порошковые огнетушители предназначены для тушения электроустановок, находящихся под напряжением до 1000В. Кроме того, порошковые огнетушители применяют для тушения документов.

Для тушения токоведущих частей и электроустановок применяется переносной порошковый огнетушитель, например ОП-5.

В общественных зданиях и сооружениях на каждом этаже должно размещаться не менее двух переносных огнетушителей [72]. Огнетушители следует располагать на видных местах вблизи от выходов из помещений на высоте не более 1,35 м. Размещение первичных средств пожаротушения в коридорах, переходах не должно препятствовать безопасной эвакуации людей.

5.2.1.7 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.

5.3 Экологическая безопасность

Серьезность влияния обработки и захоронения отходов на окружающую среду зависит от объема производимых отходов, их состава, количества незаконно захороненных отходов, количества размещенных на свалке отходов и стандартов на заводах по обработке отходов.

Отходы могут оказывать следующие виды вредного воздействия [73]:

- 1) на человека - общетоксическое, раздражающее воздействие на кожу и органы зрения, сенсибилизирующее действие при попадании в организм через дыхательные пути или кожу, мутагенное действие, канцерогенное действие, эмбриотропное, гонадотропное и тератогенное действие;
- 2) на окружающую среду, животных и растения - острая и хроническая токсичность, мутагенное действие, канцерогенное действие, эмбриотропное, гонадотропное и тератогенное действие;
- 3) повреждение или разрушение имущества при взрыве, пожаре - отходы органических галогеносодержащих растворителей, их смесей и других галогенированных жидкостей.

В ИХН СО РАН разработаны и утверждены в установленном порядке: Проект нормативов предельно допустимых выбросов загрязняющих веществ

в атмосферу и Проект нормативов образования отходов и лимитов на их размещение (ПНООЛР) для ИХН СО РАН.

Получено разрешение на выброс загрязняющих веществ, лицензия на осуществление деятельности по обезвреживанию, размещению отходов I-IV класса опасности, а также документ об утверждении нормативов образования отходов и лимитов на их размещение.

В зависимости от массы и видового состава веществ, выбрасываемых в атмосферу, институт относится к 4 категории опасности [74].

В процессе работы научно-исследовательских лабораторий образуются отходы:

- отходы негалогенированных растворителей и их смесей;
- отходы органических галогеносодержащих растворителей, их смесей и других галогенированных жидкостей (смесь хлорсодержащих растворителей, содержащая: трихлорметан, тетрахлорметан, дихлорметан, нефтепродукты);

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

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

Защита в чрезвычайных случаях производится согласно федеральному закону от 21.12.1994 [75]. В городе Томск климат континентально-циклонический, здесь отсутствуют такие стихийные бедствия как землетрясения, наводнения и засухи. Для Томска в зимний период характерны низкие температуры и морозы. Достижение критически низких температур приведет к авариям систем теплоснабжения и жизнеобеспечения, приостановке работы, обморожениям и даже жертвам среди населения. В случае аварий систем электро- и теплоснабжения должны быть предусмотрены запасные двигатели обогреватели. Их количества и

мощности должно хватать для того, чтобы работа на учреждении не прекратилась.

К техногенным чрезвычайным ситуациям в лаборатории относится возможность диверсии [75].

Для профилактики диверсии предприятие должен иметь охранную систему. Охранная система должна иметь контрольно-пропускные пункты, через которых можно пройти только по пропускам. Обязательно наличие системы видеонаблюдения и круглосуточной охраны. Информации о системе охраны объекта (расположении помещений и оборудования в помещениях, системах охраны, сигнализаторах, их местах установки и количестве) должны быть строго секретными и недоступными третьим лицам. Должностные лица раз в полгода проводят тренировки по отработке действий на случай экстренной эвакуации.

5.4.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований

Основными взрыво- и пожароопасными, вредными и токсичными веществами, находящимися в лаборатории, являются пары нефти, пары масел тяжелых нефтей и продукты термолиза.

Температура вспышки – это минимальная температура, при которой пары нефтепродукта образуют с воздухом смесь, способную к кратковременному возникновению пламени при внесении в нее источника воспламенения (пламени, искры и т. д.). Ее определяют по ГОСТ 12.1.044 - 84.

Вспышка - это слабый взрыв, возможный в строго определенных концентрациях паров нефтепродуктов при данной температуре и давлении.

Для тяжелой нефти температура вспышки в пределах от 90 до 150°C, масел нефтей от 130 до 325°C. Следовательно, в лабораторных исследованиях угрозы пожаро-взрывоопасности не имеется, только если не

нагревать нефть и нефтепродукты. Анализ проводят при комнатной температуре, но также и при нагреве масел тяжелой нефти в реакторе до 450°C. Так как реактор закрыт и доступа кислорода нет, эксперимент является безопасным. Необходимо какое-то время подождать пока остынет печь, и только остывший реактор доставать щипцами.

5.4.2 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований

Чрезвычайные ситуации могут возникнуть в результате производственной аварии.

Результатом производственной аварии может быть розлив особо ядовитых веществ, прорыв отопительной системы, возгорание отравление и т.д. В этом случае, в первую очередь необходимо обесточить лабораторию, прекратить все работы, вызвать спецслужбу и по возможности предотвратить распространение ядовитого вещества (посыпать песком и убрать с помощью совка) [76].

Для химической лаборатории самое распространенной чрезвычайной ситуацией является либо возгорание, либо замыкание проводки. При возникновении такой ситуации первым делом необходимо обесточить помещение, сообщить руководителю, и по возможности потушить пламя имеющимися в лаборатории противопожарными средствами.

В случае возникновения пожара эвакуация людей проводится согласно плану эвакуации (рисунок 5.1).

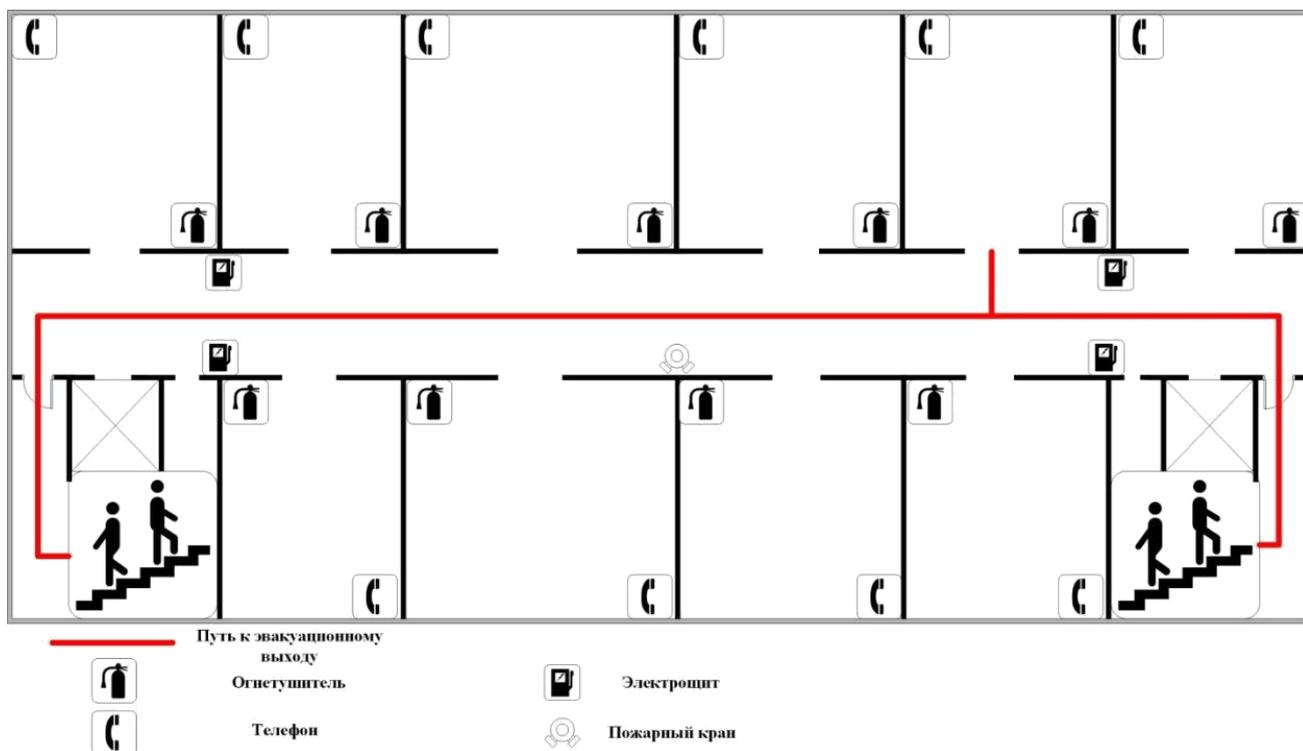


Рисунок 5.1 – План эвакуации при пожаре

Инструкция распространяется на все аналитические и лабораторные работы, где применяются легковоспламеняющиеся жидкости, а также горючие жидкости.

К работе с ГВ и другими огнеопасными и взрывоопасными веществами допускаются сотрудники не моложе 18 лет, прошедшие медицинское освидетельствование, обучение и проверку знаний по технике безопасной работы с ГВ и горючими жидкостям.

Опасными и вредными факторами при работе с ГВ и горючими жидкостям являются их токсические свойства и возможность получения ожогов различной степени и травм при их воспламенении или взрыве вследствие образования пожаровзрывоопасных смесей ГВ с кислородом воздуха, а также возможность получения электротравмы в случае поражения электрическим током.

Пары ГВ могут попадать в атмосферу при несоблюдении температурных режимов хранения или при хранении их в негерметично закрытой таре. При выходе из горловины пары ГВ разбавляются воздухом, и в некотором объеме рядом с емкостью образуется зона взрывоопасных концентраций.

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

Для каждой аварийной ситуации разработаны действия [77]:

1. Необходимо обесточить лабораторию, прекратить все работы, вызвать спецслужбу и по возможности предотвратить распространение ядовитого вещества (посыпать песком и убрать с помощью совка).
2. Необходимо обесточить помещение, сообщить руководителю, и по возможности потушить пламя имеющимися в лаборатории противопожарными средствами.
3. Регулярный осмотр отопительного оборудования, проводить регулярную чистку радиаторов и труб.

Для предотвращения пожаров в производственных помещениях необходимо соблюдать правила и меры предосторожности [78]:

- обязательным является наличие противопожарных средств в производственном помещении, таких как огнетушитель, песок, асбестовое одеяло или плотная стеклоткань;
- запрещается загромождать в помещении выходы и проходы к средствам пожаротушения;
- при возникновении пожара необходимо отключить электрическое оборудование во всем помещении. В первую очередь необходимо отключить вытяжную вентиляцию;
- средства пожаротушения необходимо размещать на видном и доступном месте.

Выводы

Данное исследование предполагает работу с вредными химическими веществами, высоким напряжением и термическими опасностями. Полученные результаты раздела «Социальная ответственность» содержат в себе основные рекомендации и указания, которые следует выполнять при исследовании масел тяжелых нефтей и продуктов термолиза. Данные указания, разработанные в разделе, можно в дальнейшем использовать не только при исследовании масел тяжелых нефтей, но и при исследовании других нефтепродуктов и сырой нефти другого химического состава.

Заключение

Исследованы термические превращения масел тяжелых нефтей различного химического состава и на основании полученных данных сделаны следующие выводы:

1. Продуктами термолиза асфальтенов являлись масла, газы, смолы, асфальтены и кокс.

2. Разница в составе получаемых продуктов обусловлена исходными составами масел. Так масел, содержащих в своем составе большое количество гетероатомов и ароматических соединений, способствует большие выходы смол и не сильно значительные выходы асфальтенов. Предположено, что в основе образования смол лежит высокое содержание гетероатомных соединений. Вероятно, образование асфальтенов в термических превращениях обусловлено большим содержанием полициклических ароматических структур, которых было не достаточно для образования асфальтенов в термолизе ИМ₂.

3. В газообразных продуктах преобладающее содержание занимают алкановые УВ а также, присутствует небольшое содержанием алкеновых УВ, образование которых обусловлено реакциями разрыва связей С-С.

4. Все смолы, выделенные из продуктов термолиза масел, обогащены гетероэлементами (S и N), причем их содержание в продуктах термолиза превышает содержание в исходных маслах.

5. Смолы (С₁) термолиза Русских масел обладают средним содержанием ароматических фрагментов, по сравнению с другими смолами, с большим содержанием моноароматических фрагментов, включающих группы сульфоксидов и большое содержание кислородсодержащих групп;

6. Смолы С₂ также характеризуются ароматическими структурами, имеющими в своем составе большое количество моноароматических фрагментов в большей степени, чем би- и триароматических, также для структуры смол характерны большое содержание алифатических и алкановых фрагментов, малая разветвленность и большое наличие сульфоксидных групп;

7. Термолиз масел обладающих высоким содержанием насыщенных и полиароматических структур способствует образованию асфальтенов с низкой поликонденсированностью. Термолиз масел имеющих равное содержание насыщенных и моно- би – и триароматических структур в исходных способствует образованию асфальтенов имеющих в своей структуре больше алифатических и алкановых фрагментов и имеющих большую разветвленность, по сравнению с асфальтенами, полученными термолизами других масел.

Список литературы:

1. Хорхе, А. Технология hydro-imp для переработки тяжелой нефти/ А. Хорхе//Записки Горного института. — 2017. — № 224. — С. 229-234.
2. Обзор мирового опыта добычи трудноизвлекаемых запасов нефти [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.gazprom-neft.ru>. (Дата обращения: 07.03.2020).
3. Суханов А.А. Петрова Ю.Э. ресурсная база попутных компонентов тяжелых нефтей России. Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2008. №3. [Электронный ресурс]: режим доступа http://www.ngtp.ru/rub/9/23_2008.pdf
4. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть
5. Муляк В.В., Чертенков М.В. Технология освоения залежей высоковязких нефтей (краткий обзор) // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2006. – № 2. – С. 59-64.
6. Рябинкина Н.Н., Анищенко Л.А., Пименов Б.А., Клименко С.С. Бассейновый анализ Тимано-печорской провинции // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. – 2005. – № 2. – С. 10-13.
7. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: учебное пособие. – М.: КДУ, 2010. - 280 с.;
8. Суханов А.А., Петрова Ю.Э. Ресурсная база попутных компонентов тяжелых нефтей России // Нефтегазовая геология. Теория и практика. - 2008. - Т. 3. - № 2. URL: http://www.ngtp.ru/rub/9/2_3_2008.pdf (дата обращения: 12.12.2011).
9. Манжай, В. Н. Нефтяные дисперсные системы : учебное пособие / В. Н. Манжай, Л. В. Чеканцева. — Томск : ТПУ, 2016. — 148 с;
10. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.;
11. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с;
12. Hartgers W.A., Damste J.S.S., Requejo A.G., Allan J., Hayes J.H., Ling

- Y., Xie T.-M., Primack J., de Leeuw J.W. // *Advances in Organic Geochemistry*. 1993. *Org. Geochem*, 1994. V. 22. № 3–5. P. 703;
13. Koopmans M.P., Koster J., van-Kaam-Peters H.M.E., Kenig F., Schouten S., Hartgers W.A., de Leeuw J.W., Damste J.S.S. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. № 22. P. 4467;
14. Clifford D.J., Clayton J.L., Damste J.S.S. // *Org. Geochem*. 1998. V. 29. № 5–7. P. 1253;
15. Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н. // *Геохимия*. 2018. № 2. С. 175.
16. Бочкарев В.А., Остроухов С.Б., Сианисян С.Э. // *Успехи органической геохимии. Материалы Всероссийской научной конференции 11–15 октября 2010 г. Новосибирск*. 2010. С. 64;
17. Певнева Г.С., Головки А.К., Фурсенко Е.А. // *Успехи органической геохимии. Материалы Всероссийской научной конференции 11–15 октября 2010 г. Новосибирск*. С. 269;
18. Junior G.R.S, Santos A.L.S., de Lima S.G., Lopes J.A.D., Reis F.A.M., Neto E.V.S., Chang H.K. // *Org. Geochem*. 2013. V. 63. P. 94;
19. Katritzky, A.R. Aqueous high-temperature chemistry of carbo- and heterocycles. 21. reactions of sulfur-containing compounds in supercritical water at 460 °C / A.R. Katritzky, R.A. Barcock, M. Balasubramanian, J.V. Greenhill, M. Siskin, W.N. Olmstead // *Energy & Fuels*. – 1994. – V. 8. – N 2. – P. 498–506.
20. Ганеева, Ю. М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Г. В. Романов // *Успехи химии*. – 2011. – Т. 80. – № 10. – С. 1034–1050.
21. Свириденко Н.Н. Канд. дисс. Закономерности термических превращений компонентов природных битумов – Томск, 2016. – с.14-19.
22. Song, Zh. Hydrous Pyrolysis of Organic Sulfur Compounds: Species and Distribution of Secondary Derivatives / Zh. Song, S.Wang // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2012. – V. 95. – P. 171–179.

23. Clark P. D., Hyne J. B., Tyrer J. D. Some Chemistry of Organosulphur Compound Types Occurring in Heavy Oil Sands. 2. Influence of pH on the High Temperature Hydrolysis of Tetrahydrothiophene and Thiophene // *Fuel*. – 1984. – V. 63. – P. 125–128.
24. Paez, D.E. Aqueous-phase catalytic hydrogenation and hydrogenolysis reactions of sulfur- and nitrogen-containing compounds in oil fractions / D.E. Paez, A. Andriollo, G. Morfes // *Catalysis today*. – 2015. – V 247. – P. 139-146.
25. Можайская М.В. Канд. дисс. Влияние состава и строения высокомолекулярных углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ на образование осадка в нефтях – Томск, 2011. – с.17.
26. Серебренникова О.В., Белоконь Т.В. Геохимия порфиринов. Новосибирск: Наука, 1984. 88 с.
27. Некозырева, Т. Н. Химия нефти и газа: учебное пособие / Т. Н. Некозырева, О. В. Шаламберидзе. — Тюмень : ТюмГНГУ, 2013. — 76 с.
28. Ахметов А.Ф., Красильникова Ю.В. Органюк О.В. к вопросу изучения металлопорфиринов в нефтях, *Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело»*, 2012, №5.
29. Гринько А.А, А.К. Головки, Фракционирование смол и асфальтенов и исследование их состава и структуры на примере тяжелой нефти Усинского месторождения, *Нефтехимия*, 2011, 204-213 с.
30. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. – 172 с.
31. Sheu, E. Y. Small angle scattering and asphaltenes / E. Y. Sheu // *Journal physics: condensed matter*. – 2006. – V. 18. – № 36. – P. S2485–S2498.
32. Mullins, O. C. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics / O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, A. G. Marshall. – N.Y. : Springer, 2006. – 669 p.
33. Bunger J.W., Li N.C.. *Chemistry of Asphaltenes*, Washington: Eds.; American Chemical Society, 1984.
34. Спейт Дж., Поконова Ю.В. Методы выделения и химические превращения нефтяных асфальтенов // *Нефтехимия*. -1982. -Т.22. -№1. -С.3–20.

35. Ritchie R.G.S., Roche R.S., Steedman W. Pyrolysis of Athabasca tar sands: analysis of the condensable products from asphaltene // Fuel. - 1979.–V.58. - I.7. –P.523-530.
36. Brooks B.T. Chemistry of petroleum. Hydrocarbons, N.Y. Reinhold, 1954. P. 451-545
37. Dickie J.P., Yen T.F. Macrostructures of asphaltic fractions by various instrumental
38. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены.– М.: Наука, 1979. – 269 с.
39. Rubinstein, I.; Spyckerelle, C.; Strausz, O. P., Pyrolysis of Asphaltenes - Source of Geochemical Information. Geochim. Cosmochim. Acta 1979, 43 (1), 1-6.
40. Strausz, O. P.; Mojelsky, T. W.; Lown, E. M., The Molecular-Structure of Asphaltene - an Unfolding Story. Fuel 1992, 71 (12), 1355-1363.
41. Karimi, A.; Qian, K.; Olmstead, W. N.; Freund, H.; Yung, C.; Gray, M. R., Quantitative Evidence for Bridged Structures in Asphaltenes by Thin Film Pyrolysis. Energy Fuels 2011, 25 (8), 3581-3589.
42. Groenzin, H. Molecular size of asphaltene solubility fractions / H. Groenzin, O. C. Mullins // Energy Fuels. – 2003. – V. 17. – № 2. – P. 498–503.
43. Dickie, J. P.; Yen, T. F., Macrostructures of Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods. Anal. Chem. 1967, 39 (14), 1847-&.
44. León AY, Guzman A, Laverde D, Chaudhari RV, Subramaniam B, Bravo-Suárez JJ. Thermal cracking and catalytic hydrocracking of a Colombian vacuum residue and its maltenes and asphaltenes fractions in toluene. Energy Fuels 2017;31:3868–77.
45. Pevneva GS, Voronetskaya NG, Korneev DS, Golovko AK. Mutual influence of resins and oils in crude oil from the Usinskoe oilfield on the direction of their thermal transformations. Petrol Chem 2017;57:739–45.
46. Raseev S. Thermal and catalytic processes in petroleum refining. New York: Marcel Dekker; 2003.

47. Haitham M.S. Lababidi, Hawraa M. Sabti, Faisal S. AlHumaidan, Changes in asphaltenes during thermal cracking of residual oils, Fuel 117, 2014, 59–67.;
48. Гринько А.А., Мин Р.С., Сагаченко Т.А., Головко А.К. Ароматические серосодержащие структурные фрагменты смол и асфальтенов тяжелого углеводородного сырья // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 4. С. 249–255.
49. Н. П. Крутько, Н. В. Яковец, О. Н. Опанасенко, А. И. Юсевич, Н. Н. Малевич, Влияние ПАВ на термкрекинг тяжелого нефтяного сырья // Весці Нац. акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2013. № 2. С. 10–15.
50. Korneev D.S., Pevneva G.S., Thermal Transformations of Asphaltenes at a Temperature of 120°C, Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2019, P 101-117.
51. Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K. Composition and structure changes of asphaltenes of oil from the Usinsk field during sequential stepwise thermal decomposition. Chemistry for sustainable development 2018. Vol. 26(2), P. 225-230.
52. Naghizada N., Prado G.H.C., de Klerk A. Uncatalyzed hydrogen transfer during 100-250 °C conversion of asphaltenes. Energy Fuels 2017. Vol. 31(7), P. 6800-6811
53. Гринько А.А. Канд. дисс. Серусодержащие структурные фрагменты смолисто-асфальтеновых компонентов – Томск, 2011. – с.14-19. 177с;
54. Н.Г. Воронецкая, Г.С. Певнеса, А.К. Головко, Исследование взаимного влияния углеводородов и асфальтенов на их термические превращения //ДОБЫЧА, ПОДГОТОВКА, ТРАНСПОРТ НЕФТИ И ГАЗА. 2016 г, с. 302-306;
55. Joy H. Tannous , Arno de Klerk, Asphaltenes formation during thermal conversion of deasphalted oil, Fuel 225, 2019;
56. Г.С. Певнева, Н.Г. Воронецкая, А.А. Гринько, А.К. Головко, Влияние смол и асфальтенов на термические превращения углеводородов тяжелой нефти метанового типа. – Нефтехимия, 2016, том 56, №5, с. 461-468;

57. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 24.04.2020);
58. ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования;
59. ГОСТ 12.2.033-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования;
60. ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация
61. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны;
62. СП 60.13330.2016 Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха. Актуализированная редакция СНиП 41-01-2003;
63. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности;
64. ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности;
65. СН 2.2.4/2.1.8.562–96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки;
66. ГОСТ 12.1.029-80 ССБТ. Средства и методы защиты от шума. Классификация;
67. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий;
68. СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95*;
69. ГОСТ 12.1.019-2017 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты;
70. ГОСТ 12.1.030-81 ССБТ. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление;
71. ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов;

72. Федеральный закон от 22.07.2013 г. №123 – ФЗ, Технический регламент о требованиях пожарной безопасности;
73. ГН 2.2.5.2308 – 07. Ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны;
74. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования;
75. ГОСТ Р 22.3.03.-94. Безопасность в ЧС. Защита населения. Основные положения;
76. ГОСТ Р 22.0.07-95. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Источники техногенных чрезвычайных ситуаций. Классификация и номенклатура поражающих факторов и их параметров;
77. ГОСТ Р 22.0.01-2016. Безопасность в ЧС. Основные положения;
78. Федеральный закон от 21 декабря 1994 г. № 68-ФЗ. О защите населения и территорий от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера (с изменениями и дополнениями).

Приложение А
(справочное)

LITERATURE REVIEW

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ82	Шкута Мария Константиновна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Бешагина Евгения Владимировна	к.х.н.		

Консультант-лингвист отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОИЯ ШБИП	Матвеевко Ирина Алексеевна	Доктор филологических наук		

INTRODUCTION

The asphaltenes component of petroleum has been historically defined as a solubility class of petroleum. This simple method of defining the fraction resulted in complications in determining its weight fraction in petroleum, molecular weight, structure, properties, model studies, and subsequently the practical processing or mitigation recommendations to its undesired behavior or products. The analyses were hampered by the observed non-uniformity in molecules size, as will be detailed below, which was found to include very large molecules but also small, at first thought of as entrained maltenes, in the “pure” asphaltenes. Coupling these complications with improper analytical procedures or equipment, as well as with the inherent tendency of association and fragmentation of the some asphaltene molecules, has led to controversial inferences to key properties of this fraction. Numerous studies and the various, but seemingly contradictory, findings has led to a consensus on the huge complexity of asphaltenes that hampers accurate understanding of these molecules.

1 DEFINING ASPHALTENES

Fractionation of petroleum using solvents has been practiced for decades [1]. Brownish–black powdery materials precipitated from petroleum, residua, or bitumen by addition of low–boiling alkane solvents is named asphaltenes [2]. The asphaltene fraction is therefore a solubility class that is soluble in aromatic solvents, such as benzene or toluene, and insoluble in alkanes, such as n-pentane or n-heptane. This definition based on solubility makes the asphaltenes the least soluble fraction of petroleum, containing any compounds with low solubility due to high aromaticity, molecular weight, polarity, or any combination of the three. Because a number of factors can lead to asphaltenes precipitation, laboratory experiments have been standardized to ensure reproducibility. For example, the ASTM method to determine the heptane–asphaltenes in crude petroleum,

numbered D6560, recommends using ~30 mL heptane per gram of sample that has an asphaltene content less than 25 wt% and ~50 mL/g if the sample has over 25 wt%.

If the material is very heavy and viscous, dissolution in toluene is recommended before adding ~40 volumes of heptane to each volume of sample at room temperature, and leaving the sample to precipitate over night before filtering [3]. Variations of the precipitating method are adapted from lab to lab, and hence one must be cautious when comparing properties and behavior of asphaltenes precipitated using different solvents or techniques.

At the industrial scale, the removal of the asphaltenes from bitumen or heavy oils is used to reduce their metal and heteroatom contents. This reduction can be beneficial to protect and prolong the lifetime of catalysts in the downstream processes. Different non-aromatic solvents are employed industrially over a wide range of dilution ratios and temperatures including various alkanes, isoalkanes, or naphthas.⁴ These operating variables are also used to control the yields and rates of precipitation. Such studies are also conducted at the laboratory scale to prepare samples with different characteristics and to develop models for phase equilibrium and separation kinetics. Major factors that impact the precipitated yield and properties of asphaltenes include the solvent type, dilution ratio, temperature, and contact time [2].

2 ORIGIN OF PETROLEUM AND THE ASPHALTENES

An overview of how petroleum formed serves as an indication of the nature and level of complexity of the asphaltenes, which constitute a significant portion of heavy oils. Petroleum is believed to form in sedimentary deposits from accumulating organic matter that subsequently transforms into a carbonaceous polymeric-like material named kerogen. Although kerogen is typically considered as a precursor to petroleum, it is actually a by-product of the generation and maturation processes of petroleum [2].

Kerogen consists of a complex mixture of lipids, polymers, and biochemicals cross-linked into a very high molecular weight geopolymer that is insoluble in any organic solvent [3]. Kerogen is suggested to be composed of a number of aromatic, naphthenic, naphthenoaromatic, heteroaromatic cores that are linked by aliphatic, ester, ether, or thioether chains, in addition to pendant groups present on the cores.

After forming the kerogen deposits in sedimentary rocks, continued geothermal heating after burial, in addition to the role of anaerobic bacteria at the early stages, causes the kerogen to break down and release petroleum, which migrates and accumulates in deposits. The asphaltenes, as a sub-class of oil, but part of its continuum, could generate directly from the decomposition of the kerogen or form after the formation of petroleum. In any case, the complexity of the kerogen is expected to give hundreds of thousands of molecules with different functional groups upon thermal cracking, from which any compound could end up as an asphaltene molecule if it meets the low solubility criteria of the asphaltenes.

3 PROPERTIES OF THE PETROLEUM ASPHALTENES

Since the asphaltenes could be isolated from heavy oils and vacuum residue (VR) relatively easily, they have been the focus of many research studies on their properties and behavior in thermal and catalytic upgrading processes. A full review of the properties of the asphaltenes is beyond the scope of this paper, but rather reviews for some basic properties that are relevant to constructing appropriate models and study of the thermal behavior of the asphaltenes and their model compounds will be outlined. The elemental composition, aromaticity, density, viscosity, and melting point of the petroleum asphaltenes are briefly described below.

Elemental Composition

While the asphaltenes are composed of different components with a wide range of structural and heteroatom contents, the basic building blocks are similar [2]. The

asphaltenes are made up of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, oxygen, nickel, and vanadium. These different constituents of the asphaltenes are arranged in different naphthenic, naphthenoaromatic, aromatic, and paraffinic groups, among many other functional groups. For example, ultrahigh resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) helped identify tens of thousands of distinct elemental compositions in crude oil [4].

Elemental composition can vary with the asphaltenes source, even from the same region, such as Albertan heavy oils and bitumens, which had a carbon content of 80.1–86.6 wt%, hydrogen of 6.9–8.5 wt%, oxygen of 0.4–2.6 wt%, nitrogen of 0.9–2.8 wt% , and sulfur from 3.5 to 8.2 wt%.²⁰ Nickel (Ni) and Vanadium (V) are concentrated in the VR and the asphaltenes. However, these elements are not necessarily all present in a single molecule. The order and type of arrangements of these groups making up the molecular structure of the asphaltenes have been the topics of long-standing debate, which will be highlighted in the molecular weight and structure sections.

Aromaticity

Lower H/C ratio confirms a higher average degree of aromaticity for asphaltenes compared to their source. The high aromaticity of the asphaltenes is linked to their higher tendency for coke formation during thermal upgrading processes. The asphaltenes residue have typically ~50% by weight as MCR (micro-carbon residue) content, while their parent VRs have an MCR content of only ~20 wt%. For this reason, commercial processes attempt to increase the H/C ratio to minimize the coke formation and increase the liquid yield by either hydrogen addition or carbon rejection processes.

Density, Viscosity, and Melting Point

The density and viscosity of heavy oils are important for both the transportation and upgrading of such feedstocks. Asphaltenes density and viscosity, which is higher than their source, confirm the heavy nature of this fraction and processing challenges of the precipitated asphaltenes during upgrading of heavy oils. The asphaltenes have also a very high viscosity at the liquid state that is almost 100 times more than the whole VR.

As the temperature is increased to where cracking reactions start, the asphaltenes undergo thermal decomposition. These observations indicate that at the operative temperatures in upgrading processes, the asphaltenes are in the liquid state. Therefore, an emphasis for modeling the thermal reactions in the liquid phase is in line with the observed behavior of asphaltenes.

Molecular Weight

Since most of the heavy residua or VR are non-distillable, a good alternative to the distillation data is the molecular weight. Generally, as the molecular weight increases, the boiling point increases for a homologous series of compounds.²⁶ But one must be cautious when using the molecular weights as an indication of boiling points for complex mixtures like VR or the asphaltenes, because as Boduszynski showed and stated, “compounds having similar molar masses cover a broad boiling point range and, conversely, a narrow boiling point cut contains a wide molar mass range”.

In spite of the expected wide range of molar masses for the asphaltene molecules, average values are typically reported in the current literature based on numerous analytical methods. Such an ‘average’ value could be misleading and not necessarily representative for the whole asphaltenes. The high complexity of the

asphaltenes mixture and its inter- and intramolecular associative behavior is the most important reason for obtaining different molecular weights from different characterization techniques, and sometimes even the same technique at different conditions. Even higher value was measured in toluene giving a molar mass of 7900 g/mol that varied with temperature and solvent type, which clearly suggests these high values, are due to self-association [5]. In contrast, fluorescence depolarization gave smaller molecular weights in the range of 500–1000 Da, as reported by Mullins and co-workers in many subsequent papers. Strausz et al. [6] argued that the ability of the fluorescence depolarization to measure average molecular weights in complex mixtures of polyfunctional molecules was not properly demonstrated with control experiments. Laser desorption mass spectroscopy suggested a range of 300–600 Da with a mean of 400 Da for the Maya asphaltenes, but fragmentation was evident in the data presented, calling the results into question. Qian et al. [7] measured an average molecular weight of 1238 Da for VR asphaltenes using field desorption mass spectroscopy, with a non-Gaussian distribution from ~300–3000 Da. Utilizing ultrahigh-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) by Marshall, Rodgers and coworkers allowed differentiation of minute differences in elemental compositions, and revealed the astonishing diversity of molecular formulae and range of molecular weights [4]. This high-resolution method along with various excitation methods, allowed plotting the carbon number versus double bond equivalents (DBE) of asphaltenes and fractions of asphaltenes, and showed decisively the presence of both structures of archipelago and island motifs.

Molecular Structure

To understand the origin, migration, and processing of petroleum asphaltenes, knowing their molecular structure is critical. But due to the complexity of the

asphaltene molecules, the debate on a representative chemical structure has lasted for a long time, continuing even after agreeing on approximate range of molecular weights. Two main structural motifs suggested for the asphaltene molecules are the “archipelago” compounds, made of alkyl-bridged aromatic and cycloalkyl groups, and the “continental” compounds, which are alkylated condensed polycyclic aromatics [8].

The archipelago motif was suggested by Strausz and co-workers, starting in the late 1970s, after mild thermolysis of the asphaltenes released large quantities of mono-, and up to, pentacyclic aromatic compounds. Subsequent studies of thermal degradation of asphaltenes identified many structural units that appear to be in alkylated homologous series. The abundance and importance of alkyl chains and bridges in asphaltenes were further verified by the selective oxidation of aromatic rings using ruthenium ion-catalyzed oxidation (RICO), which oxidizes the aromatic carbons to CO₂ leaving saturated carbons intact. While Strausz and co-workers showed qualitative aspects of the asphaltenes structure, Karimi et al. [9] used thin film pyrolysis to obtain quantitative evidence for the existence of bridged structures in asphaltenes. Their rapid thermal cracking at 500 °C formed gases, liquid, and coke with over 91% recovery. Analysis of the liquid products showed the existence of mono-, di-, tri-, and tetra- aromatic and naphthenic rings, alkanes, sulfur-containing (sulfides, thiophenes, benzothiophenes), and nitrogen-containing molecules.

An alternate, continental, island, or pericondensed structure has also been posited, consisting of condensed polyalkylated aromatics, some with fused naphthenic rings.

The peripheral side-chains are presumable seen in how such structures can be soluble in crude oils. Mullins [8], in his modified Yen-model, proposed such

structures as the dominant structures forming nanoaggregates of about six molecules, stacked as plates with side-chains on the periphery, and these nanoaggregate form clusters of about eight nanoaggregates. Early results supporting the condensed alkyl aromatic structures relied heavily on either fluorescence spectroscopy, arguably incapable of determining “average” structures in complex mixtures³³, or mass spectrometry without proper calibration by reference compounds. For example, Wu et al [10] showed that some spectroscopic techniques such as LDI-MS and SALDI-MS give significant fragmentation and aggregation of molecules, but two-step methods such as Laser Desorption Laser Ionization spectroscopy (L2MS) avoids the aggregation problem. However, they showed this with only coronene and no other references resembling archipelago compounds were used.

Model compounds of asphaltenes resembling both island and archipelago structures subjected to L2MS, compared with two petroleum asphaltene samples, presumably showed the excessive fragmentation behavior of archipelago model compounds, while island structures more closely mimicked the asphaltenes' fragmentation behavior.

4 THERMAL REACTIONS OF VACUUM RESIDUE AND THE ASPHALTENES

Above approximately 400 °C, significant cracking reactions occur in petroleum fractions. Heavy fractions of petroleum are upgraded commercially by numerous processes that vary in severity, and range from mild conditions that decrease the viscosity such as in visbreaking, to ultrapyrolysis conditions that convert the feed completely into olefins and light C1-C4 gases. In spite of severity variability in the

different upgrading processes, the underlying chemistry of breaking chemical bonds of the heavy fractions' molecules to convert them to liquid fuels, which can include formation of gases and coke, is largely similar. Although commercial processes upgrade the vacuum residues (VR), the asphaltene components crack also to give light oil, a gas mixture with good-burning properties, i.e. with mainly light-end hydrocarbons C1-C4s, after the removal of by-products, and coke [2]. The high yield of light oils from the asphaltenes and the VR is the driving incentive for the industrial upgrading of these materials by thermal cracking.

Chemical bonds in compounds crack spontaneously without the use of catalyst at elevated temperatures. Depending on the nature of bond, the required energy to break it can vary. At the typical upgrading temperatures of ca. 400–600 °C, resonance stabilization of π -electrons around C–C aromatic bonds makes them difficult to break.

Because cracking of chemical bonds is energy intensive and results in the formation of two free radicals that are highly reactive, the free radicals from initiation homolysis remain relatively present in low concentrations. Although the formation of free radicals requires large amount of energy, they engage quickly after formation in chain reactions with many steps that require minimal or no additional activation energies making such reactions energetically feasible.

Although some reports suggest a dominant mechanism in the conversion of VR to be simple homolysis followed by stabilization of radical fragments by abstraction and recombination, a mechanism involving free radical chain reactions is thermodynamically more consistent.

As in the classic Rice-Herzfeld mechanism [11], important propagation steps for radicals include β -scission, hydrogen abstraction, and, in aromatic groups, also

hydrogen shuttling, or donor-acceptor, reactions. β -scission of aliphatic radicals leads to the formation of an olefin and another radical. The most abundant products in cracking reactions typically arise from the most energetically-stable radicals. The formed olefins would also participate in chain reactions such as hydrogenation reactions or radical-addition reactions in the liquid phase or high pressure gaseous phase.

Wu et al. [12] examined both liquid- and gas-phase thermal cracking of n-hexadecane (n-C16) in the mild temperature range of 330–375 °C. Although the overall cracking kinetics were similar in these two phases, the product distribution and selectivity were very different. In the gaseous phase, only cracked or scission products formed with masses equal to or lower than the parent compound. In addition, alkenes or olefins were always formed at higher yields than the saturated alkanes. On the other hand, cracking n-C16 in the liquid phase resulted in the formation of addition products, with masses higher than the parent, and reversing the selectivity of the cracked products such that at higher conversion levels of n-C16, the olefins formed at lower yields than the alkanes.

Thermal cracking of asphaltenes above 350 °C, which is higher than the melting point of asphaltenes, will take place predominantly in the liquid-phase. Therefore, asphaltene molecules are expected to crack to give smaller molecules of various sizes, but also, to form larger products and eventually coke, via addition reactions, both of which are observed experimentally.

For small alkanes, such as ethane and propane, cracking to olefins is performed industrially at very high temperatures since this reaction is thermodynamically unfavorable at low temperatures [2]. For example, to obtain 95% conversion in the dehydrogenation of propane to propene and hydrogen gas at 1 MPa, a temperature of

1000 °C is required [2]. The reverse reactions, e.g., polymerization, are typically performed at much lower temperatures. For example, to obtain 95% conversion at 1 MPa, the dimerization of propene ($2\text{C}_3\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$) requires a temperature of 240°C only [3]. The temperature at which the rate of cracking and rate of polymerization are equal is called the ceiling temperature. Since most upgrading processes of heavy residues are operating at similar temperatures, in the range of 400–600 °C, and at liquid phase conditions, both cracking and polymerization reactions are important and favorable both kinetically and thermodynamically.

In the thermal cracking of heavy feedstocks, insoluble carbonaceous materials, or coke, are usually formed. Wiehe [13] suggested that coke formation occurs due to phase separation. In his model, aromatic groups become hydrogen-deficient after cracking pendant groups, and upon reaching a critical concentration, these aromatic cores undergo liquid–liquid phase separation, followed by rapid cross–linking reactions that eventually forms coke. In addition to the increased aromaticity proposed by Wiehe, oligomerization is a second driving force for phase separation, and any combination of the two forces will drive components across the phase boundary suggested by Wiehe [13].

Resolution of reaction mechanisms of asphaltenes is hampered by their extreme complexity. One mean to overcome such complexity is by examining molecular sub–structures in the different constituents of asphaltenes in suitable model compounds and investigating their reaction pathways. For example, investigating the reactions of alkylated polycyclic aromatic compounds is a good representative for the groups dominantly present in the asphaltenes.

Extrapolating mechanistic observation from studies on simple mono–aromatics is not always indicative of the behavior of multi-ring aromatic groups present in the asphaltenes as highlighted by a number of studies that demonstrated

unexpected reaction pathways, such as the cleavage of strong bonds. The following section presents a brief overview of literature studies on model compounds.

The asphaltenes are part of the continuum of the tens of thousands of compounds forming petroleum. The method of precipitating asphaltenes, solvent type, and analytical methods can have significant impact on the observed properties and structure of this fraction. Asphaltene molecules can be pictured as highly aromatic, or hydrogen-deficient, molecules that may incorporate heteroatoms, exhibit diverse molecular weights in the range of ~400 to 1500+, with both island-like and archipelago-like but with zero-, single-, or very short carbon bridges, and associate strongly due to various associative forces to form nanoaggregates, and subsequently clusters that can deposit on hot surfaces and precipitate if destabilized, such as by addition of poor solvents. Subjecting the asphaltenes to elevated temperatures causes them to melt, distil, crack, and form gases, lighter liquid products, and heavier products via addition reactions that result eventually in coke formation. Now that most of the contentious views of the asphaltenes have nearly been settled, the most important practical implications of the acquired knowledge, such as preventing asphaltene depositions, and improving refining processes yield by “upgrading” the asphaltenes and minimizing coking, should be addressed.

The remaining unanswered questions on asphaltenes behavior, such as the nature of forces that stabilizes aggregates and the role of various structures in directing aggregates behavior, may be best addressed via studies that: 1) utilize custom-made model compounds, and with molecular weight in the acceptable range, that pose specific structures, and 2) study progressively increasing complexity of mixtures of such molecules. Increasing the complexity of the studies, in a bottom-up approach, rather than the top-down (from the whole petroleum down to its molecular constituents) that that has been followed historically, is likely the best way forward.

References:

1. Girdler, R. B. Constitution of Asphaltenes and Related Studies. Proc. Assoc. AsphaltPaving Technol. 1965, 34, 45-80.
2. Speight, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum. Fourth ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.
3. Alboudwarej, H., Beck, J., Svrcek, W. Y., Yarranton, H. W., Akbarzadeh, K. Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques. Energy Fuels 2002, 16 (2), 462-469.
4. Marshall, A. G., Rodgers, R. P. Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis. Accounts of Chemical Research 2004, 37 (1), 53-59.
5. Akbarzadeh, K., Dhillon, A., Svrcek, W. Y., Yarranton, H. W. Methodology for the characterization and modeling of asphaltene precipitation from heavy oils diluted with n-alkanes. Energy Fuels 2004, 18 (5), 1434-1441.
6. Strausz, O. P., Safarik, I., Lown, E. M., Morales-Izquierdo, A. A critique of asphaltene fluorescence decay and depolarization-based claims about molecular weight and molecular architecture. Energy Fuels 2008, 22 (2), 1156-1166.
7. Hughey, C. A.; Rodgers, R. P., Marshall, A. G. Resolution of 11 000 compositionally distinct components in a single Electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of crude oil. Anal. Chem. 2002, 74 (16), 4145-4149.
8. Mullins, O. C. The Modified Yen Model. Energy Fuels 2010, 24, 2179-2207.
9. Karimi, A., Qian, K., Olmstead, W. N., Freund, H.; Yung, C.; Gray, M. R. Quantitative Evidence for Bridged Structures in Asphaltenes by Thin Film Pyrolysis. Energy Fuels 2011, 25(8), 3581-3589.
10. Wu, Q. Pomerantz, A. E.; Mullins, O. C.; Zare, R. N. Laser-Based Mass Spectrometric Determination of Aggregation Numbers for Petroleum- and Coal-Derived Asphaltenes. Energy Fuels 2014, 28 (1), 475-482.

11. Radmanesh, R., Chan, E., Gray, M. R. Modeling of mass transfer and thermal cracking during the coking of Athabasca residues. *Chem. Eng. Sci.* 2008, 63 (6), 1683-1691.
12. Wu, G. Z., Katsumura, Y., Matsuura, C., Ishigure, K., Kubo, J. Comparison of liquid-phase and gas-phase pure thermal cracking of n-hexadecane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35 (12), 4747-4754.
13. Wiehe, I. A. *Process chemistry of petroleum macromolecules*. CRC: Boca Raton, FL, 2008.