

Школа Инженерная школа природных ресурсов
 Направление подготовки 18.03.01. «Химическая технология» (Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов)
 Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Исследование и расчет процесса окислительного обессеривания
УДК 665.666.4:665.632.86.094.3

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д7В	Амзараков Дмитрий Евгеньевич		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Самборская М. А.	К.Т.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Спицына Любовь Юрьевна	К.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Гуляев Милий Всеволодович	-		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

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

Результаты освоения ООП

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

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

Школа Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки (специальность) 18.03.01. «Химическая технология»
(Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов)
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
Мойзес О.Е.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Бакалаврской работы

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

Студенту:

Группа	ФИО
2Д7В	Амзаракову Дмитрию Евгеньевичу

Тема работы:

Исследование и расчет процесса окислительного обессеривания	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	Образцы дизельного топлива, катализаторы, сорбенты, вспомогательные реактивы. Установка для периодического процесса окисления сернистых соединений кислородом воздуха, аналитические приборы.
--	---

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Технико-экономическое обоснование: Современные направления очистки нефтяных фракций от сернистых соединений.</p> <p>Аналитический обзор: Методы обессеривания дизельного топлива: гидрирование, окисление, экстракция, адсорбция и пр. Комбинирование методов. Сравнительный анализ достоинств и недостатков.</p> <p>Постановка задачи исследования.</p> <p>Экспериментальная часть: Исследование окислительного обессеривания и адсорбции, разработка технологической схемы, технологические расчеты.</p> <p>Выводы и рекомендации</p>
<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>Колонна осушки вид общий</p>
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>Современные направления очистки нефтяных фракций от сернистых соединений / технико-экономическое обоснование</p>	<p>Самборская М. А.</p>
<p>Методы обессеривания дизельных фракций / литературный обзор</p>	<p>Самборская М. А.</p>
<p>Экспериментальная часть</p>	<p>Самборская М. А.</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Гуляев М. В.</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Спицына Л. Ю.</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	
<p> </p>	

<p>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</p>	<p> </p>
--	----------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	М.А. Самборская	К.Т.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д7В	Амзараков Д.Е.		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2Д7В	Амзаракову Дмитрию Евгеньевичу

Школа	ИШПР	Отделение школы (НОЦ)	Химическая инженерия
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	18.03.01 «Химическая технология»

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Бюджет проекта – не более 400 000 руб.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Значение показателя интегральной ресурсоэффективности – не менее 4 баллов из 5
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

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

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Матрица SWOT
3. Альтернативы проведения НИ
4. График проведения и бюджет НИ
5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОСГН ШБИП	Спицына Любовь Юрьевна	к.э.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д7В	Амзараков Дмитрий Евгеньевич		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2Д7В	Амзараков Дмитрий Евгеньевич

Школа	Инженерная школа природных ресурсов	Отделение (НОЦ)	Отделение химической инженерии
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	18.03.01 «Химическая технология»

Тема ВКР:

Исследование и расчет процесса окислительного обессеривания	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объектом исследования является дизельное топливо Область применения: нефтехимия Рабочая зона – научно-исследовательская лаборатория 2 корпуса, 129 аудитория ТПУ
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:	- Рассмотреть специальные правовые нормы трудового законодательства Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны
2. Производственная безопасность:	Анализ потенциально возможных вредных и опасных факторов проектируемой производственной среды. Разработка мероприятий по снижению воздействия вредных и опасных факторов: – Неудовлетворительный микроклимат; – Повышенный уровень шума; – Недостаточная освещенность рабочей зоны; – Поражение электрическим током – Пожаровзрывоопасность – Вредные вещества (сероводород, бензол, диоксид серы, оксид углерода, гексан, гидроксид натрия и др.) – Термическая опасность (оборудования с повышенной и пониженной температурой). – Выводы на соответствие допустимым условиям труда согласно специальной оценке условий труда
3. Экологическая безопасность:	– Анализ воздействия объекта на атмосферу, гидросферу и литосферу. – Решение по обеспечению экологической безопасности.

4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	<ul style="list-style-type: none"> – Анализ возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – Выбор наиболее типичной ЧС; – Разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – Разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий. – Пожаровзрывоопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения)
--	---

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Гуляев Милий Всеволодович	-		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д7В	Амзараков Дмитрий Евгеньевич		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 162 с., 27 рисунков, 39 таблиц, 48 источников, 2 приложения.

Ключевые слова: окислительное обессеривание, установка каталитического окисления, адсорбционная очистка, серосодержащие соединения, дизельное топливо.

Объектом исследования являются три образца прямогонной дизельной фракции с одинаковым содержанием общей серы.

Цель работы: исследовать эффективность катализаторов, активаторов и сорбентов в процессе окислительного обессеривания дизельных фракций кислородом воздуха; разработать вариант технологической схемы; произвести расчет аппаратов для выделения целевого продукта.

В процессе исследования проводились эксперименты по обессериванию дизельных фракций кислородом воздуха в присутствии активаторов и без них на катализаторах – фталоцианинах кобальта на различных носителях, адсорбционная очистка продуктов окисления различными сорбентами, определялось общее содержание серы, предложена технологическая схема установки окислительного обессеривания, выполнен технологический расчет аппаратов, предназначенных для выделения целевого продукта.

Область применения: промышленные предприятия нефтехимической отрасли, проектирование объектов нефтеперерабатывающего завода.

В будущем планируется написание математической модели процесса окислительного обессеривания, а также внедрение данной технологической схемы и программного обеспечения на нефтеперерабатывающие заводы.

Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

В настоящей работе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

1. ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия (с Поправкой). Межгосударственный стандарт.
2. ГОСТ 6217-74 Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.
3. ГОСТ 3956-76 Силикагель технический. Технические условия. Межгосударственный стандарт.
4. ГН 2.2.5.1313 – 03. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
5. ГОСТ 12.1.007 – 76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
6. СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
7. СанПиН 2.2.2/2.4.2730-10 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы».
8. СНиП 23-05-95. Естественное и искусственное освещение.
9. ГОСТ 12.1.003– 90. Система стандартов безопасности труда. Шум.
10. ГОСТ 12.1.019 – 79. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
11. Пожарная безопасность. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности N 123-ФЗ.
12. ГОСТ 17.2.3.02—78. Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями
13. ГОСТ 17.1.3.05—82. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных и подземных вод от загрязнения нефтью и нефтепродуктами.

14. ГОСТ Р 22.0.02 – 94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. (с Изменением N 1). – М.: Издательство.

В настоящей бакалаврской работе применяются следующие сокращения:

СС – сернистые соединения

ДТ – дизельное топливо

СО – сероочистка

ГО – гидроочистка

УВ – углеводороды

ЭСО – экстракционная сероочистка

ОО – окислительное обессеривание

МТ – метилтиофен

БТ – бензотиофен

ДБТ – дибензотиофен

ДМДБТ – диметилдибензотиофен

ИЖ – ионные жидкости

МДБТ – метилдибензотиофен

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	14
1. СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ОЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ	16
1.1. Каталитическое фотоокисление серосодержащих органических соединений.....	16
1.2. Способ гидроочистки ДТ на регенированных катализаторах	17
2. МЕТОДЫ ОБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА	20
2.1 Каталитическая гидроочистка.....	20
2.2 Безводородные технологии сероочистки	23
2.2.1 Алкилирование	23
2.2.2 Экстракционный метод.....	25
2.2.3 Осаждение	28
2.2.4 Окислительное обессеривание.....	28
2.2.4.1 Окисление алкилпероксидами.....	29
2.2.4.2 Окисление пероксидом водорода.....	30
2.2.4.3 Окисление озоном.....	33
2.2.4.4 Окисление молекулярным кислородом.....	35
2.2.5 Адсорбционный метод.....	37
2.3 Каталитическое окисление меркаптанов в процессе «Мерокс».....	39
2.4 Окислительное обессеривание с применением ионных жидкостей ...	42
3 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	46
4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	48
4.1 Характеристика объекта исследования	48
4.2 Характеристика катализаторов процесса окисления	49
4.3 Характеристика вспомогательных материалов	52
4.4 Методики эксперимента	54
4.5 Результаты исследования.....	58
4.6 Обсуждение результатов эксперимента.....	63
5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ.....	64
6 РАСЧЕТ КОЛОННЫ ОСУШКИ ДФ	67
7 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	69
ВВЕДЕНИЕ.....	69

7.1	Потенциальные потребители результатов исследования.....	70
7.2	Анализ конкурентных технических решений	71
7.3	SWOT – анализ.....	74
7.4	Определение возможных альтернатив проведения НИ	79
7.5	Планирование научно-исследовательских работ.....	80
7.5.1	Структура работ в рамках научного исследования	80
7.5.2	Определение трудоемкости выполнения работ	82
7.5.3	Разработка графика проведения научного исследования	83
7.5.4	Бюджет научно – технического исследования (НТИ).....	92
7.6	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	101
8	СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	106
	ВВЕДЕНИЕ.....	106
8.1	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .	106
8.1.1	Специальные правовые нормы трудового законодательства.....	107
8.1.2	Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны ..	108
8.2	Производственная безопасность	108
8.2.1	Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования	109
8.2.2	Разработка мероприятий по снижению воздействия вредных и опасных факторов	110
8.3	Экологическая безопасность.....	118
8.3.1	Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду ..	119
8.3.2	Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду .	119
8.4	Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	121
8.4.1	Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований и обоснование мероприятий по предотвращению ЧС....	121
8.4.2	Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть при проведении исследований и обоснование мероприятий по предотвращению ЧС....	121
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	125
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	127
	Приложение А	133
	Приложение Б	142

ВВЕДЕНИЕ

Дизельное топливо широко используется в качестве горючего как в транспортных средствах с высокой скоростью движения (например, легковые автомобили, автобусы и грузовые автомобили), так и в неавтомобильных транспортных системах (например, локомотивы, морские суда, сельскохозяйственное оборудование и т.д.). Дизельные двигатели на 25-40% более экономичны, чем сопоставимые бензиновые. Но, существует ряд компонентов, ухудшающих качество топлива: серо- и азотсодержащие соединения, полициклические арены и т.д. Гетероорганические соединения встречаются преимущественно в виде сернистых соединений (СС) и составляют от сотых долей процента до 14 % масс. Сера, являющаяся естественной частью сырой нефти, является одной из основных причин образования твердых частиц или сажи в дизельном топливе [1]. Сажа является главным виновником вредных черных выхлопных газов дизельных двигателей и входит в число основных источников загрязнения воздуха. Следы серы, присутствующие в дизельных топливах, также отравляют катализаторы окисления в системе контроля выбросов и снижают их эффективность для окисления вредных оксидов углерода, углеводородов и летучих органических веществ. Экологические нормы были введены во многих странах мира для снижения содержания серы [2] в дизельном топливе до сверхнизких уровней (10-15 ppm) с целью снижения вредных выбросов выхлопных газов дизельного двигателя и улучшения качества воздуха.

Хотя нормы являются полезными с природоохранной точки зрения, соблюдение требуемых строгих спецификаций представляет собой серьезную эксплуатационную и экономическую проблему для нефтеперерабатывающей промышленности. Исследование и совершенствование процессов глубокой сероочистки дизельного топлива имеют важное научное и практическое значение для эффективных альтернативных способов повышения качества углеводородного сырья.

Целью настоящей работы являлись: изучение промышленных технологий обессеривания, поиск перспективных направлений удаления сернистых соединений, экспериментальные исследования эффективности катализаторов, активаторов и сорбентов в процессе окислительного обессеривания дизельных фракций кислородом воздуха; разработка вариантов технологической схемы; расчет аппаратов для выделения целевого продукта.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие задачи:

- изучить литературу, патенты, научные статьи по уже имеющимся процессам сероочистки;
- выполнить сравнительный анализ эффективности существующих методов;
- выявить наиболее эффективную технологию сероочистки, имеющую большее практическое значение для нефтеперерабатывающей промышленности;
- разработать и апробировать методику обессеривания нефтяных фракций
- разработать методику, выполнить экспериментальные исследования и технологические расчеты по эффективным методам удаления соединений серы из дизельных фракций.

1. СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ОЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1. Каталитическое фотоокисление серосодержащих органических соединений

Предложенный способ относится к альтернативным производствам, характеризующихся сниженным потреблением энергии и ресурсов.

Проанализированное изобретение относится к способу фотоокисления органических серосодержащих соединений в дизельной фракции нефти при ее обработке УФ-светом с длиной волны из диапазона 320-385 нм в присутствии катализатора и воздуха, и может быть использовано в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности [3]. В качестве катализатора используют диоксид титана, реакцию проводят при температуре 20°C. Изобретение позволяет упростить, и удешевить процесс окисления СС дизельной фракции до сульфоксидов (сульфонов) за счет снижения затрат на реагенты, реакционных объемов, и осуществлять процесс в промышленных масштабах.

В настоящем изобретении используют реактор, который представляет собой полую трубку из стекла, в верхней части расположен светодиодный чип «Epistar» мощностью 10 ватт, который излучает свет с заданной длиной волны из диапазона 320-385 нм. Воздух подается в нижнюю часть реактора со скоростью 100-150 мл/мин. Диаметр реактора составляет 5 см, высота 100 см.

Дизельная фракция, содержащая СС в присутствии катализатора, подвергается постоянной циркуляции внутри полого пространства реактора, продуваемого воздухом. Обработку в условиях реакции фотокаталитического окисления продолжают необходимое количество времени для окисления СС.

Значительным преимуществом настоящего изобретения является простота и удобство окисления СС дизельной фракции, с последующим удалением образующихся продуктов окисления экстракцией ацетонитрил-

вода. Процесс фотоокисления ведут продувкой воздухом, тем самым увеличивая безопасность самого процесса окисления. Кроме того, процесс фотоокисления можно проводить непрерывно и перерабатывать большие объемы сырья.

В анализе, показанном в качестве примера в исследуемом патенте, приведены результаты эксперимента при обработке УФ-светом с длиной волны 380 – 385 нм. Содержание серы в ДТ снизилось с 0,22 до 0,09 % масс [3].

1.2. Способ гидроочистки ДТ на регенированных катализаторах

В настоящее время российская нефтеперерабатывающая промышленность производит дизельные топлива с содержанием серы не более 10 ppm, согласно ЕВРО-5 и аналогичному российскому госту (ГОСТ Р 52368-2005). В процессах гидроочистки используются современные катализаторы последнего поколения, позволяющие получить степень гидрообессеривания не менее 99 %. Но в ходе эксплуатации катализаторы неизбежно дезактивируются и подвергаются регенерации, чаще всего основанной на окислительном удалении углеродистых отложений и восстанавливающей активности на 90 % [4]. Однако для проведения повторного процесса гидроочистки с получением дизельных топлив ЕВРО-5 такого восстановления активности недостаточно.

В связи с этим необходима разработка способов гидроочистки с получением дизельного топлива, основанных на использовании регенированных катализаторов, активность которых восстановлена на 99% и более.

Данный патент предлагает улучшенный способ гидроочистки ДТ, позволяющий решить данную задачу. Процесс ведется при температуре 340 – 390 °С, давлении 3-9 МПа, объемном расходе сырья 1,0-2,5 ч⁻¹, объемном отношении водород/сырье 300-600 нм³ Н₂/м³ сырья в присутствии

регенерированного катализатора, имеющего объем пор 0,3-0,8 мл/г, удельную поверхность 150-280 м²/г, средний диаметр пор 6-15 нм. Для регенерации используют катализаторы, дезактивированные при их эксплуатации в гидроочистке различного углеводородного сырья.

Дезактивированные катализаторы прокаливают на воздухе таким образом, чтобы температура в любой точке слоя катализатора не превышала 650 °С. Для этого используют либо тонкий слой катализатора, минимальная толщина которого равна толщине одной гранулы, а максимальная толщина не превышает 30 мм, либо прокалку проводят в проточной трубчатой печи с непрерывным перемешиванием слоя катализатора [4].

Температуру слоя регулируют, с одной стороны, температурой нагревательных элементов печи, а с другой стороны, скоростью подачи потока воздуха, который выполняет две функции - подводит количество кислорода, необходимое для полного выгорания углеродистых отложений и окисления поверхностных сульфидов металлов, а также отводит из слоя катализатора основное количество тепла, выделившегося при сгорании. Поскольку в данном случае горение углеродистых отложений происходит в избытке кислорода, не происходит графитизации кокса и все отложения полностью выгорают при относительно невысокой температуре.

Далее готовят раствор лимонной кислоты с концентрацией 1,3 - 2,5 моль/л. Для этого в заданном объеме смеси воды с 10-20 мас. % бутилдигликоля при перемешивании и нагревании растворяют требуемое количество лимонной кислоты.

Далее навеску прокаленного катализатора пропитывают полученным раствором. Пропитку проводят по влагоемкости, далее производят перемешивание влажного катализатора в колбе ротационного испарителя без подачи воздуха при температуре 60-90°С в течение 20-60 мин при условиях, исключающих полное испарение воды из катализатора [4].

Затем катализатор сушат на воздухе при температуре 100 – 220 °С в течение 2 - 6 ч.

Регенерированный катализатор включает в свой состав молибден, кобальт, серу и носитель, при этом катализатор содержит молибден и кобальт в форме смеси комплексных соединений $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$, $\text{H}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$, серу - в форме сульфат-аниона SO_4^{2-} , в следующих концентрациях, мас. %: $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ – 5,1 - 18,0; $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$ – 7,5 - 15,0; $\text{H}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ – 4,3 - 19,0; SO_4^{2-} – 0,5 - 2,30; носитель - остальное, при этом цитраты кобальта $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ могут быть координированы к цитрату молибдена $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$ и к 6-молибдокобальтату $\text{H}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$.

Результатом, приведенных в патентном изобретении [4] экспериментов, служит восстановление активности катализаторов в 100 % и более от активности свежих катализаторов, позволяющие получить дизельное топливо со степенью обессеривания более 99 %.

Актуальность поиска новых экономически эффективных методов удаления сернистых соединений достаточно высока. Необходимо проводить исследования, позволяющие найти способы глубокого обессеривания, легко реализуемые технологически.

2. МЕТОДЫ ОБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Анализируя мировые показатели добываемого углеводородного сырья, огромную долю от исходного вещества составляет содержание сернистых соединений. Вследствие этого, первоочередной задачей сероочистительных цехов на нефте- и газоперерабатывающих предприятиях является поиск и создание альтернативных методов сероочистки (СО) или улучшение уже имеющихся. Не существует универсальной классификации методов СО. Это объясняется тем, что единственным на сегодняшний момент превосходно реализуемым промышленностью методом является каталитическая гидроочистка (ГО) серосодержащих углеводородов (УВ) [5]. Методы обессеривания нефтяного сырья делятся на [6,7]:

1) связанные с разрушением связи C-S в соединениях и удалением их из сырья (ГО, биодесульфуризация, реактивная адсорбция);

2) способы, связанные с выделением СС без разрушения связи C-S и одновременной очисткой сырья (алкилирование, экстракция, окислительное обессеривание, осаждение, селективная адсорбция).

2.1 Каталитическая гидроочистка

Гидроочистка — это крупнотоннажный каталитический процесс, направленный на улучшение качества моторных топлив. Гидроочистке в основном подвергаются бензиновые, лигроиновые, керосиновые фракции, дизельное топливо, вакуумный газойль и другие тяжелые остатки.

Меркаптаны, сульфиды, дисульфиды и тиоцикланы в процессе гидрирования превращаются в алканы и алкилпроизводные аренов.

Высокомолекулярные соединения серы в большинстве содержатся в высококипящих фракциях, чем в низкокипящих [8]. Содержащиеся в

дизельном топливе тиофены, бензотиофены и дибензотиофены затруднительно удалить при гидроочистке.

Условия процесса гидроочистки: температура 360 – 400 °С, давление 2,8 - 5,0 МПа, объемная скорость подачи сырья в интервале от 3 до 5 ч⁻¹, циркуляция водорода 250/500 ч⁻¹, расход водорода составляет 0,4 % масс. В этих условиях происходит гидрогенолиз связей С—S, сера переходит в сероводород и удаляется, а сопутствующие ей гетероатомы — в виде соответствующих газов; насыщение непредельных и диеновых углеводородов и в отдельных случаях частичное насыщение ароматических углеводородов.

В гидроочистке применяются катализаторы, стойкие к отравлению различными ядами. Отлично себя показывают оксиды и сульфиды металлов Ni, Co, Mo, W на Al₂O₃ с разными добавками. Главным образом, в современных процессах ГО применяют алюмокобальтмолибденовые (АКМ) или алюмоникельмолибденовые (АНМ) катализаторы. Срок службы катализатора составляет 1-2 года.

Регенерация закоксованных катализаторов проводится при 400 °С паровоздушной смесью с 0,5 - 1,0 % кислорода [9].

В процессе протекают четыре основных группы химических реакций (рисунок 1):



Рисунок 1 – Основные группы реакций гидроочистки

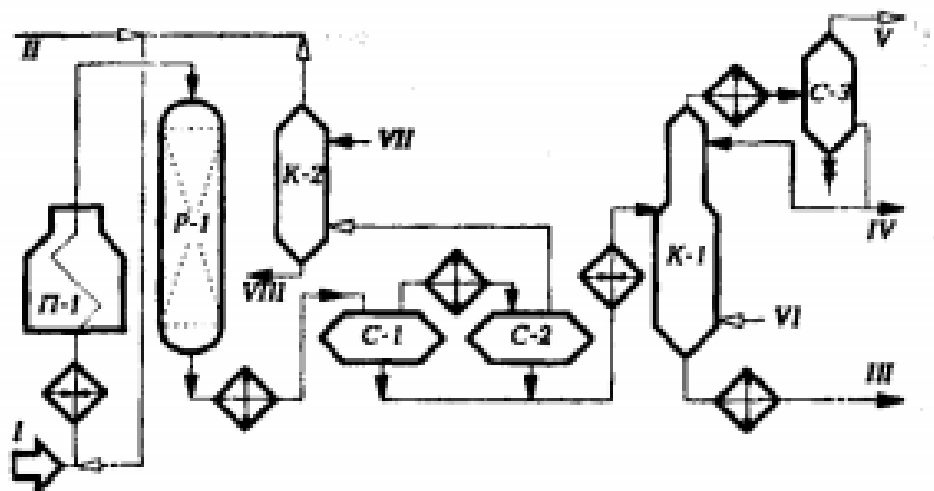


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки ДТ ЛЧ-24-2000

Температура процесса ограничена верхним пределом (400—420 °С) из-за неблагоприятного термодинамического равновесия гидрирования тиофена и других производных. Для сырья с высоким содержанием тиофенов принимают меньшую объемную скорость, чем для сырья, содержащее

меркаптаны и сульфиды. Однако ГО ограничена при обработке дибензотиофенов алкильными заменителями на позиции 4,6, которые присутствуют в высоких концентрациях в дизельном топливе [5]. Для удаления этих органических соединений серы требуются жесткие условия применения ГО. Условия эксплуатации приводят к большому потреблению водорода и сокращению срока службы катализатора.

Подробно рассмотрев процесс, можно подвести следующие итоги: гидроочистка повышает эффективность технологии каталитических процессов, сокращает загрязнение сернистыми соединениями, достигая 95,3-97% степени конверсии ДТ, увеличивает выход гидроочищенного дистиллята, уменьшает расход катализатора относительно других процессов отчистки.

Однако, есть недостатки: температурный предел процесса ограничен последующим крекингом, гидроочистка требует больших капитальных и эксплуатационных затрат, органические соединения серы, представляющие собой источник ценных химических соединений, превращаются в нежелательный продукт – сероводород.

2.2 Безводородные технологии сероочистки

2.2.1 Алкилирование

Метод алкилирования подразумевает увеличение боковой углеводородной цепи и как следствие повышение температуры кипения СС. Последующее извлечение происходит из низкокипящей фракции перегонкой и конденсация уже в высококипящем дистилляте (рисунок 3).

Катализаторами процесса являются BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 или SbCl_5 , нанесенные на оксид алюминия или кремния [10].

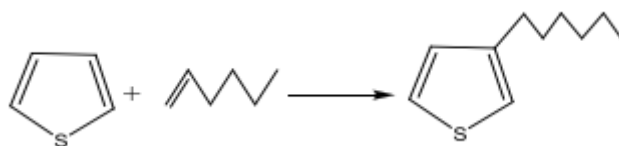


Рисунок 3 – Алкилирование тиофена гексенем-1

Продуктами будут являться легкая и тяжелая фракция, содержащая СС. Преимуществом данного метода является то, что на гидрирование тяжелой фракции потребуется меньшее количество водорода, чем на саму ГО, для извлечения оставшихся в ней СС.

Чжаном Зекая было исследовано алкилирование тиофеновой серы в работе [11]. В стационарном реакторе исследовалась эффективность алкилирования тиофена и его производных (2-метилтиофена, 3-метилтиофена и 2,5-диметилтиофена) 1-гексенем. Результаты показали, что тиофен и все его производные легко могут быть моноалкилированы 1-гексенем, а их конверсия в экспериментальных условиях близка к 100%. Однако с увеличением числа разветвленных цепочек на тиофеновом кольце ди- и триалкилирующая способность производных тиофена из-за термодинамических и стерических эффектов значительно снизилась, а их первичные продукты ограничены моноалкилированными продуктами. Снижение способности тиофенпроизводных к алкилированию усилило две другие параллельные конкурентные реакции - ароматическое алкилирование и алкилирование алкенов (или называемое олигомеризацией алкенов). Относительное содержание их дальнейших алкилированных продуктов при алкилировании диметилтиофена было даже больше, чем у моноалкилированных продуктов.

Как видно из таблицы 1, тиофен (Т), 2-метилтиофен (2-МТ), 3-метилтиофен (3-МТ) и 2,5-диметилтиофен (2,5-ДМТ) имели очень хорошие свойства. Алкилирование проводили гексенем-1. Во время большей части реакции, их конверсия держалась на уровне около 99%. Результаты показали,

что тиофеновое кольцо с несколькими боковыми цепями тоже подвергаться алкилированию.

Таблица 1 – Олефиновое алкилирование тиофена и его производных

Время, ч	Конверсия, %			
	Г	2 - МГ	3-МГ	2,5-ДМГ
1	85,92	30,54	18,38	88,52
2	99,22	93,33	95,56	98,88
3	99,96	99,48	99,60	99,74
4	99,98	99,88	99,90	99,80
5	100,00	99,96	99,95	99,79

Степень конверсии серы таким способом составляет 99,5 в среднем % [12].

2.2.2 Экстракционный метод

ЭСО дизельного топлива проводится при небольших температурах процесса, варьирующихся от 20 до 90 °С, и давлении, что обеспечивает неизменность химической структуры компонентов ДТ и как таковой является более привлекательным [13].

В методе применяется тот факт, что СС легче растворяются в полярных растворителях, чем углеводороды. Наиболее часто используемые растворители для ЭСО являются ацетон, метанол, полиэтиленгликоль, этанол и растворители на основе азота. При этом скорость десульфуризации составляет от 50 % до 80 % удаления серы. Скорость удаления зависит от количества выполненных циклов [14].

В этом случае чем больше циклов экстракции, тем выше скорость десульфуризации. Должны соблюдаться некоторые факторы перед применением ЭСО:

- Выбор соответствующего растворителя, который может эффективно растворять СС.

- Вязкость дизельного топлива и растворителя должна быть низкой, чтобы обеспечить более тесный контакт между двумя жидкостями, чтобы улучшить извлечение.

- Растворитель и топливо должны быть несмешиваемыми, чтобы обеспечить надлежащее физическое разделение.

Этот метод обычно следует за окислительным обессериванием, так как сама по себе скорость удаления серы составляет около 45 %, в то время как в сочетании с окислением скорость сероочистки может подняться до 95 %, как это было выполнено в работе [15]. Представленные экспериментальные результаты показали, что диметилформамид может удалять до 90,2 % тиофена, 97,2 % дибензотиофена и 77,0 % 4,6-диметилдибензотиофена.

Схема процесса представлена на рисунке 4.

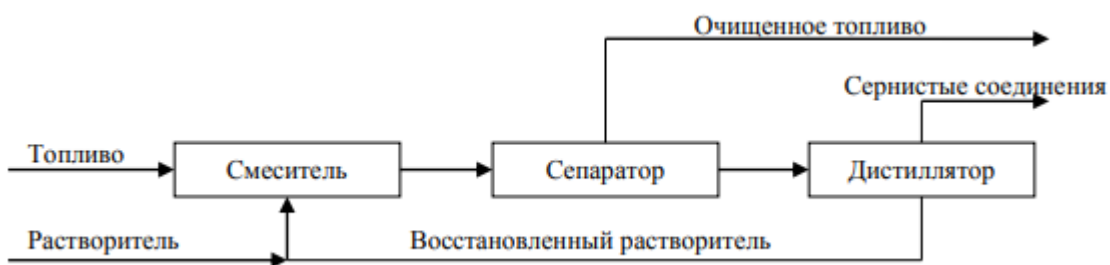


Рисунок 4 - Схема процесса экстракционной сероочистки

В работе [16] изучалась доля дизельного топлива прямогонного цикла (212-343 °С) компании Suez Oil Petroleum Processing Company (SOPC). Экстракция растворителем с использованием диметилсульфоксида (ДМСО) проводилась при 50 °С и соотношение растворитель : сырье = 3:1. Исходное сырье было подвергнуто экстракции растворителями в рубашке смесителя-

сетлера периодического действия. Температура экстракции регулировалась с точностью до ± 1 °С с помощью ультратермостата. Подача и растворитель поддерживались в хорошем контакте путем непрерывного перемешивания в течение 45 минут, затем фазы оседали в течение 45 минут, а затем отделялись. Растворитель был удален из рафинатной фазы путем многократной промывки горячей дистиллированной водой под пониженным давлением. Затем рафинат высушивали над безводным хлористым кальцием.

Из данных таблицы 2 видно, что: содержание ароматических и сернистых веществ в продуктах, полученных методом порционной экстракции ДМСО при 50 °С и соотношении растворитель: сырье = 3:1, уменьшилось с 29,5 до 18,3 % масс для ароматических (восстановлено на 38 %) и с 1,566 до 0,9804 % масс для сернистых (восстановлено на 37,4 %). Снижение уровня серы до ультранизких значений (например, 10 ppm) не достигается этим растворителем.

Таким образом, одно только экстрагирование растворителем не может производить топливо со сверхнизким содержанием серы, т. е. невозможно использовать данный метод без применения других технологий [10].

Таблица 2 – Характеристики дизельного топлива [16]

Характеристика	Необработанное дизельное топливо	Продукт экстракции
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,8586	0,8405
Содержание серы, % масс	1,5660	0,9804
Ароматическое содержание, % масс	29,5	18,3
Дизельный индекс	50,7	60,2

2.2.3 Осаждение

Этот метод основан на образовании с последующим удалением нерастворимых комплексов. Он специализируется в основном по удалению алкилдибензотиофенов, которые являются наиболее тугоплавкими и не могут быть удалены с помощью воды.

В качестве комплексообразующих агентов выступают галогениды Ti, Co, Hg, Pd, Al, нитрат серебра, 2,4,5,7-тетранитро-9-флуорен (TNF), проявляющие свойства π -акцептора [14].

Образование комплекса происходит в объеме реакторе при обычных условиях. В зависимости от применяемого агента образуется растворимый или нерастворимый в УВ среде комплекс. Нерастворимый комплекс удаляют простым фильтрованием, а избыток акцептора с помощью адсорбента. Растворимый комплекс выделяют с помощью экстракции.

Недостатком процесса является необходимое большое стехиометрическое количество акцептора для более эффективного образования комплекса, что затрудняет его последующую адсорбцию от нефтепродуктов [17].

Степень конверсии серы колеблется в интервале от 20 до 90 % в зависимости от применяемых акцепторов, что также является недоработкой процесса.

2.2.4 Окислительное обессеривание

Интересной альтернативной технологией, отвечающей спецификациям с более низким содержанием серы в топливе, является процесс окисления, также называемый окислительной десульфурацией (ОД), конверсионной/экстракционной десульфурацией (КЭД) или окислительно-сероочисткой (ОС). Литература в этой области является обширной в связи с большим количеством исследований, проведенных в последние годы [18]. При

этом сераорганические соединения, в частности, огнеупорные соединения, окисляются до соответствующих им сульфонов, и эти продукты удаляются путем экстракции, адсорбции, дистилляции или разложения. В настоящее время лучшим вариантом окислителя для органических соединений серы соединений является перекись водорода, так как она дешевая, экологически чистая и коммерчески доступная, но используются и другие окислители, такие как O_2 . В целом для активации этих окислителей необходим катализатор.

2.2.4.1 Окисление алкилпероксидами

Главным преимуществом алкилпероксидов является их растворимость в углеводородной фазе. Данное свойство позволяет формировать однофазную систему.

В работе [19] описано увеличение каталитической активности молибденсодержащего катализатора путем кальцинирования трет-бутилгидропероксида с 10% железа для керосина, который содержал в качестве примеси дибензотиофен. Процесс проводили в проточном реакторе при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора, в качестве которого могут выступать оксиды тугоплавких металлов (Молибденсодержащие катализаторы). Содержание СС в исходном дизельном топливе удалось снизить с 440 до 88 ppm.

Наибольшая скорость зафиксирована при 16 % катализатора, а при дальнейшем повышении его количества, скорость окисления падает.

Недостатком по сравнению с пероксидом водорода является его цена. Трет-бутилгидропероксид дороже, что делает его менее выгодным с точки зрения экономики.

2.2.4.2 Окисление пероксидом водорода

Пример окислительного обессеривания с использованием пероксида водорода является эксперимент, проводимый также в работе [20]. Окисление 30 % - м раствором H_2O_2 и 98 %-м раствором уксусной кислотой осуществляли при температуре $90\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч при соотношении дизельное топливо: H_2O_2 / уксусная кислота = 1 / 1 / 0,5 % масс.

Сырье, смешанное с уксусной кислотой в закругленной 3-х горловой колбе и H_2O_2 , добавлялось капельно с помощью разделительной воронки с непрерывным перемешиванием, при атмосферном давлении и с помощью циркулирующей ванны для контроля температуры до окончания времени реакции, после чего образец оставлялся на ночь для достижения равновесия между двумя фазами (фаза рафината и фаза экстракции). Фаза рафината освобождалась от уксусной кислоты или любых следов H_2O_2 путем последовательной промывки горячей дистиллированной водой, которая смешивалась с карбонатом натрия для нейтрализации любой кислотности в образце [20].

Схема окисления гидроперекисями представлена на рисунке 5.

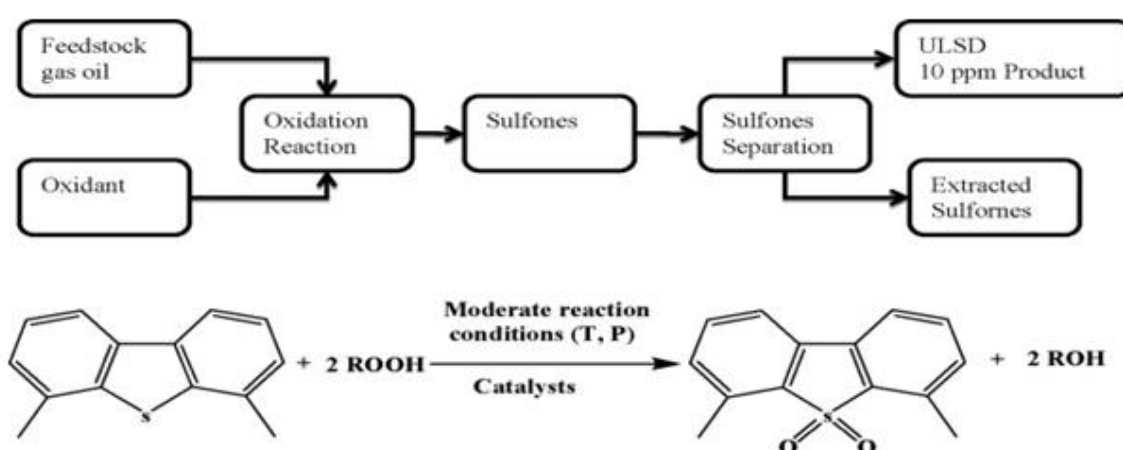


Рисунок 5 - Общая технологическая схема окисления 4,6-ДМДБТ гидроперекисями в мягких условиях в присутствии твердого катализатора

В процессе окислительного обессеривания органические соединения серы окисляются до соответствующих сульфонов в присутствии уксусной кислоты и H_2O_2 (рисунок 6)

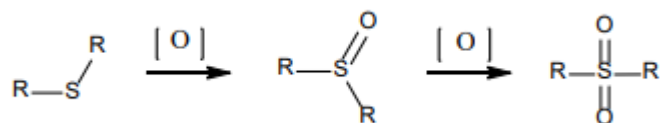


Рисунок 6 – окисление сульфидов до сульфоксидов и сульфонов

С несколько меньшей скоростью меркаптаны окисляются до дисульфидов, полициклические тиофены – до сульфонов (рисунок 7).

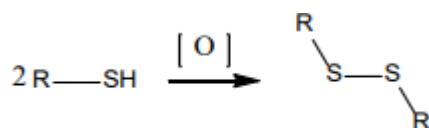
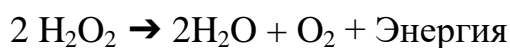


Рисунок 7 – Окисление меркаптанов до дисульфидов

Пероксид водорода является мощным окислителем и часто экзотермически разлагается на воду и кислород следующим образом:



Разложение происходит быстрее в щелочной среде, поэтому в качестве стабилизатора часто добавляют кислоту.

Пероксид водорода преобразует карбоновую кислоту RCOOH в пероксидную, которую они используют в качестве окислителей. Пероксид водорода и пероксиды (пероксидные кислоты) могут селективно окислять соединения серы до соответствующей сульфокислоты и сульфона [21], как показано на рисунке 8:

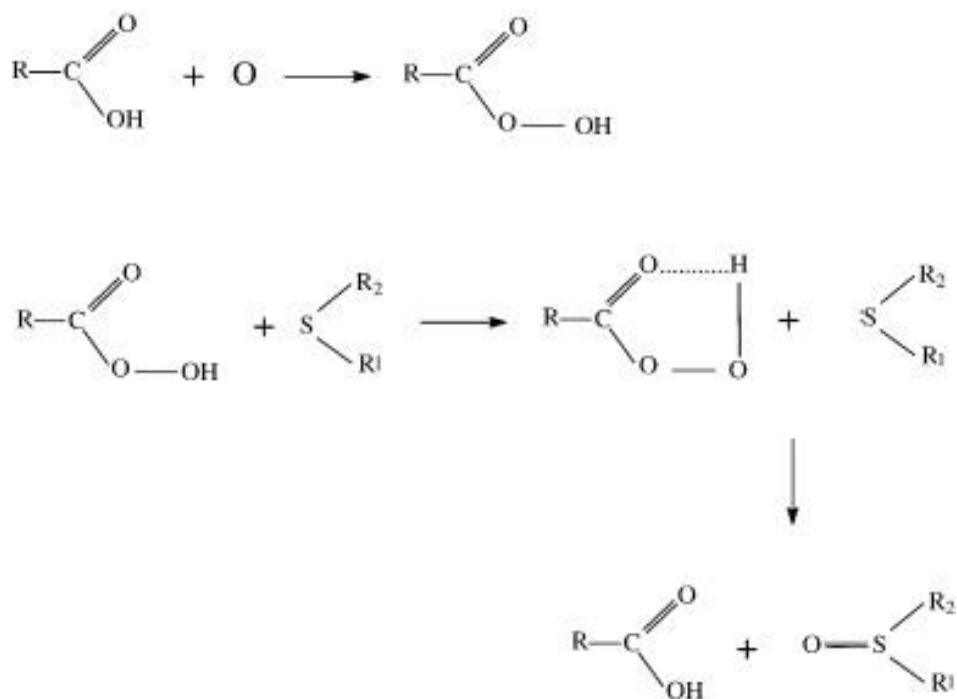


Рисунок 8 – Окисление до сульфокислот и сульфонов

Полученная сульфокислотная кислота также окисляется аналогичным образом кислородом до сульфона. Кроме того, в уксусной среде и в присутствии растворенных ионов H_2O_2 может диссоциироваться с образованием OH^- -иона, который легко вступает в реакцию с ароматическим кольцом, приводящую к образованию соответствующих фенолов и катаколов, которые легко проходят кольцевое расщепление, объясняющее снижение ароматического содержания фракции дизельного топлива [22, 23].

Результатом эксперимента служит: содержание ароматических и сернистых веществ после окисления дизельного топлива восстановлено с 29,5 до 15,5 % масс для ароматических (восстановлено 46 %) и с 1,566 до 0,5691 % масс для серы (восстановлено 63,66 %) от исходного содержания. Более высокое снижение содержания сернистых соединений по сравнению с ароматическими соединениями в результате окисления можно отнести к энергии связи $\text{C}-\text{S}$ (259 кДж/моль), которая ниже энергии связи $\text{C}-\text{C}$ (347 кДж/моль).

Одним из основных преимуществ пероксида водорода является его распространенность, доступность, однако он может разлагаться в воду,

образуя водонефтяную двухфазную систему, снижающую качество топлива и приводящую к трудноизвлекаемой нефтяной фазе.

2.2.4.3 Окисление озоном

Прямое некаталитическое озонирование углеводородного сырья также может использоваться для снижения содержания общей серы в различных нефтяных фракциях, т. к. озон обладает очень высоким потенциалом окисления, который составляет 2,07 В. Он выше по сравнению с 1,77 В для перекиси водорода или 1,4 В для хлора. Озон является очень сильным окислителем и может использоваться для окисления органических соединений серы в топливе.

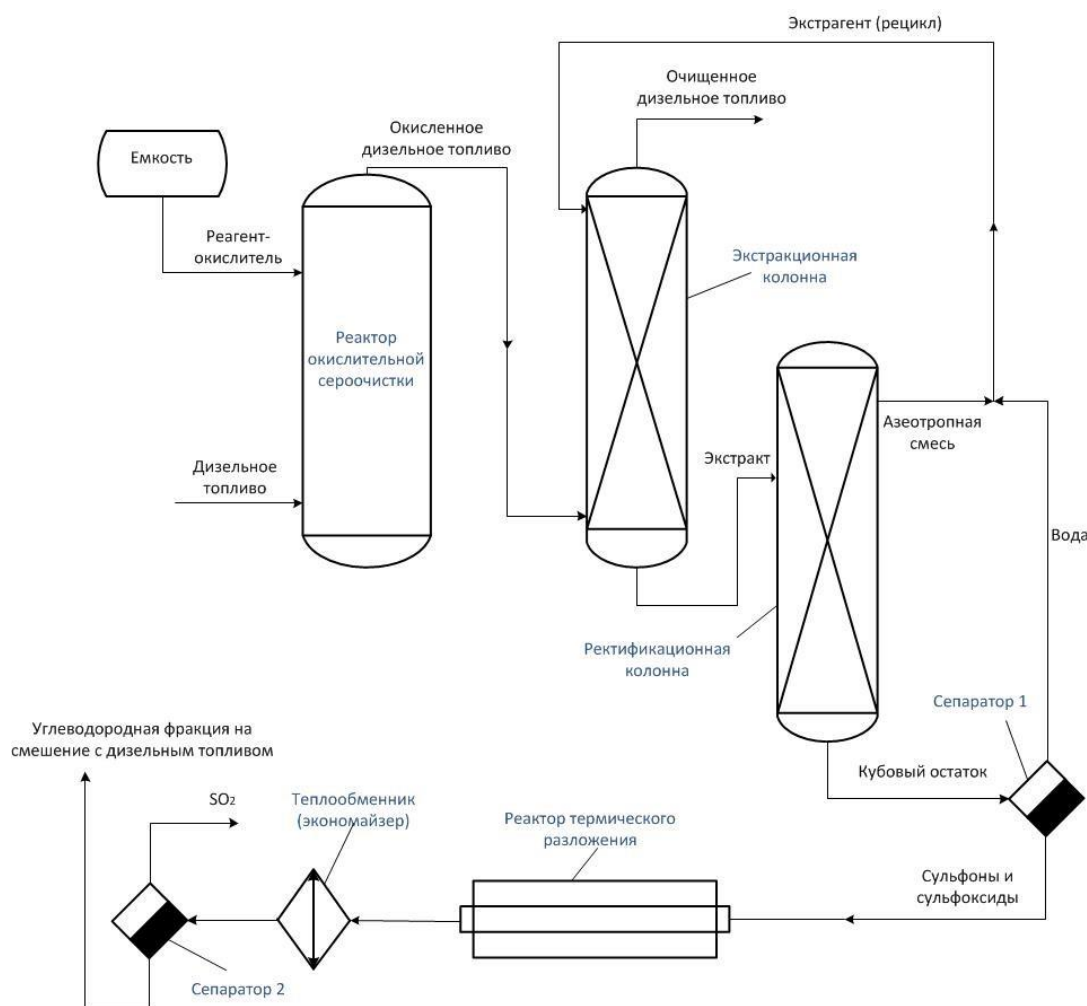


Рисунок 9 - Технологическая схема окислительного обессеривания нефтепродуктов на примере дизельного топлив

В. Чжан в своей статье [24] провел серию экспериментов по озонированию сернистых соединений, таких как БТ, ДБТ и 4,6-ДМДБТ в ацетонитриле. Как показано на рис. 1, конечным продуктом окисления БТ является 2-меркаптобензойная кислота, а ДБТ и 4,6-ДМДБТ - соответствующие им сульфоны ДБТ-О₂ и 4,6-ДМДБТ-О₂, соответственно, методом ГХМС спектрального анализа. Продукты окисления соединений серы БТ и ДБТ различны по типу, можно сделать вывод, что они следуют разным механизмам озонирования (рисунок 10).

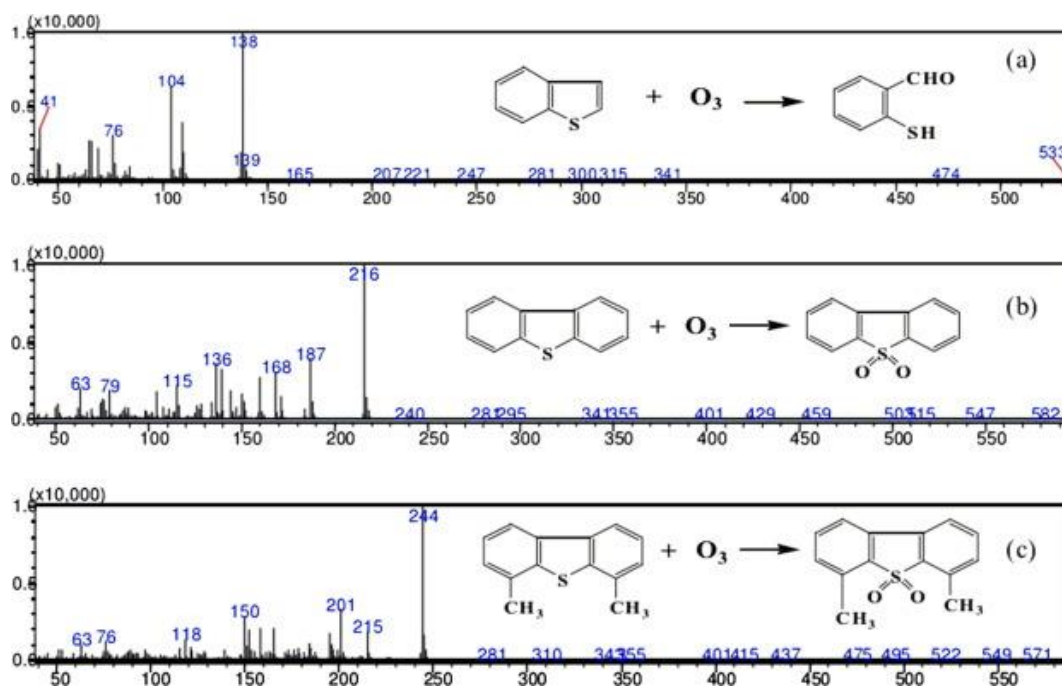


Рисунок 10 – Масс-спектры и схема реакции трех соединений серы (а) продукт окисления БТ; (b) продукт окисления ДБТ; (c) продукт окисления 4,6-ДМДБТ.

Предварительный озонлиз исходного сырья может интенсифицировать процесс гидроочистки дизельных топлив. Так, общее содержание серы в топливе после гидроочистки озонированной дизельной фракции в три раза меньше — 0,032 % масс., чем при гидроочистке неозонированной фракции — 0,099 % масс.

2.2.4.4 Окисление молекулярным кислородом

Каталитическое окисление сернистых соединений с образованием соответствующих сульфонов и сульфоксидов значительно улучшает адсорбционную способность сернистых соединений из-за их более высокой полярности. Предложенный метод окислительного обессеривания сочетает в себе этап каталитического окисления в присутствии молекулярного кислорода в условиях окружающей среды и этап адсорбции с использованием материала на основе углерода/силикагеля.

В работе [25] авторы проводили окисление путем контактирования реального и модельного реактивного топлива с катализатором при весовом соотношении топлива и катализатора 21/1 в 20 мл флаконе с магнитной мешалкой при 25 °С.

Катализатором выступала смесь солей железа, содержащая $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и FeBr_3 с соотношением $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{FeBr}_3$ 3/1 по весу. Определенное количество $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и FeBr_3 смешивали и измельчали в мелкий порошок в ступке, затем в смесь добавляли определенное количество активированного угля (АСМВ и АСС) и продолжали измельчать около 5 мин. После смешивания и измельчения порошковая смесь была запечатана в бутылку для использования. Адсорбенты (АСМВ и АСС) были высушены при 110 °С в печи в течение 2 ч перед использованием в экспериментах по окислению или адсорбции. АСМВ и АСС были коммерческими активированными углями с площадью поверхности 2202 и 899 м²/г, соответственно.

В ходе реакции кислородный газ пропускали через смесь со скоростью потока ~30 мл/мин. Адсорбцию проводили путем контактирования топлива с адсорбентом при весовом соотношении топлива к адсорбенту 21/1 при 25 °С в течение 3 ч. После достижения желаемого времени реакции (или адсорбции) смесь обработанного топлива и катализатора (или адсорбента) фильтровали, и анализировали концентрацию серы в обработанном топливе. Результатами

эксперимента являются хроматограммы PFPD обработанного окислением JP-8, обработанного адсорбцией JP-8 после окисления, а также обычного JP-8 на рисунке 11.

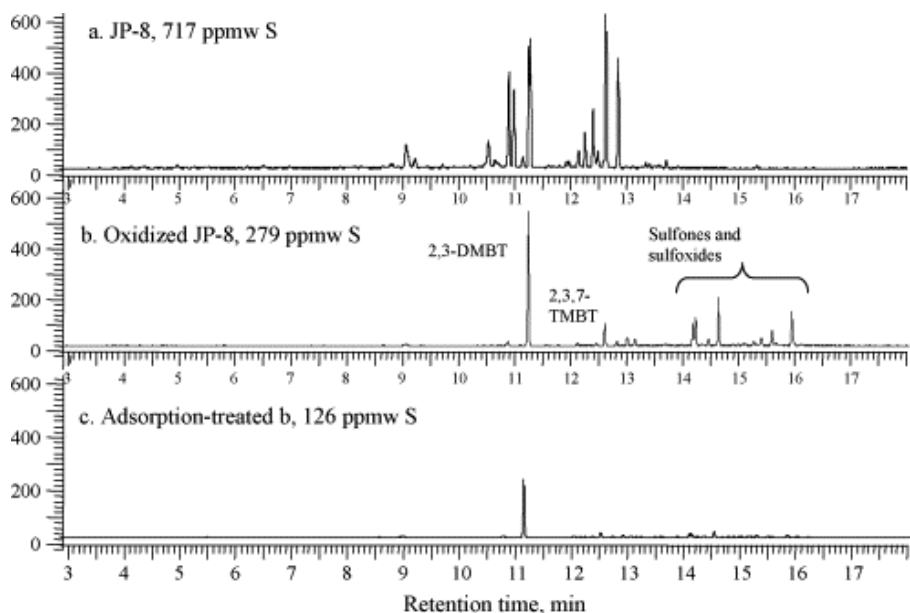


Рисунок 11 – Хроматограммы PFPD JP-8 и обработанного JP-8: (a) JP-8; (b) окисленный JP-8 на катализаторе Fe-Fe/АСМВ при 25 °С, 2 ч; (c) обработанный адсорбцией b на АСМВ при 25 °С, 3 ч.

На этапе окисления большая часть соединений серы окислялась с образованием сульфонов и/или сульфоксидов, а затем образованные сульфоны и/или сульфоксиды частично адсорбировались на Fe-Fe/АСМВ. Концентрация серы в топливе была снижена с первоначальных 717-279 ppmw. Около 61% от общего количества серы в JP-8 было удалено на этапе окисления. На втором этапе (этап адсорбции) концентрация серы была еще больше снижена с 279 до 126 ppmw.

Потенциальные преимущества этого метода ОС заключаются в том, что, во-первых процесс пытается использовать молекулярный кислород или воздух в качестве окислителя, которые являются легкодоступными, дешевыми и подходящими для местного применения сероочистки; во-вторых в процессе не используются пероксиды и водные растворы и, таким образом, он не включает

в себя двухфазную систему водно-масляного раствора, что значительно упрощает процесс и уменьшает потери топлива в процессе разделения жидких фаз.

2.2.5 Адсорбционный метод

Адсорбционный способ основан на разделении кислых компонентов нефти на твердых носителях, с последующей регенерацией или заменой адсорбента.

Это привлекательный метод повышения качества углеводородных топлив, позволяющий одновременно снижать содержание сернистых и полиароматических соединений в топливе для удовлетворения требований современных стандартов качества.

Для дизеля реакция протекает в присутствии водорода при температурах в диапазоне 300-400 °С и давлениях в диапазоне 275-500 бар. Несколько типов комбинаций адсорбент-катализатор, таких как Cu-ZnO, Ni-Al₂O₃, Ni - ZnO, Ni/Al-SiO₂. Были испытаны NiP/ SiO₂, Ni- SiO₂, Ni-SBA-15, но самое лучшее представление наблюдалось для системы Ni-ZnO.

Общий механизм, предполагающий участие как Ni, так и ZnO для удаления серы из сернистых соединений системой Ni-ZnO путем реактивной адсорбции, показан на рисунке 12.

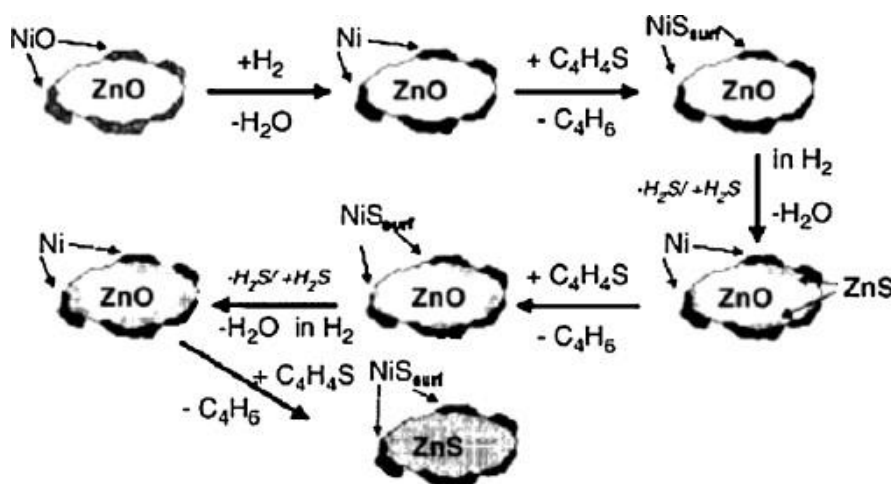


Рисунок 12 – Механизм реактивной адсорбционной десульфурации

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



Рисунок 13 - Схема адсорбционной очистки топлив совместно с гидроочисткой

Сера удерживается на адсорбенте, в то время как углеводороды десорбируются. Загруженный серой сорбент регенерируется в отдельном регенерационном сосуде и повторно используется. Процесс хорошо реагирует на изменения серы по фракциям. Критические свойства дизельного топлива остаются неизменными. Из-за очень низкого потребления водорода, процесс потенциально производит относительно низкое содержание CO_2 и отсутствуют выбросы от нефтеперерабатывающего завода. Сера обычно уменьшается примерно до 5 ppm из исходного содержания серы 500 ppm. При этом совместно с серой из исходного сырья частично удаляется и азот [26,27].

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

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

2.3 Каталитическое окисление меркаптанов в процессе «Мерокс»

Меркаптаны являются одним из тех сернистых загрязнителей, которые не только вонючи и токсичны, но и обладают высокими коррозионными свойствами. Каталитическое окисление меркаптана является важнейшим методом переработки нефти из меркаптана. Такой процесс лежит в основе широко известной технологии «Мерокс» компании UOP. Процесс «Мерокс» широко используется для удаления и преобразования меркаптана из нефтяных жидкостей и потока природного газа. Этот процесс имеет следующие преимущества по сравнению с другими процессами переработки:

- Низкие инвестиционные и операционные расходы
- Простота в процессе
- Надежный процесс в промышленности
- Производственная возможность со специфическими характеристиками
- Минимальные требования к химическим материалам

Оптимальными условиями процесса для среднестиллятной дизельной фракции в присутствии катализаторов являются: температура в пределах 40 – 80 °C, атмосферном давлении и объемном отношении углеводород: щелочь 1:1.

Привычными катализаторами окисления меркаптанов являются сульфонированные соединения металлических фталоцианов [28]. Катализатор

«Мерокс» является кобальтовым фталоцианином и, как таковой, стал общепринятым катализатором быстрого синтеза с большим разнообразием. Концентрация катализатора составляет около 200 ppm в этом процессе. Технологическая схема представлена на рисунке 14 [5].

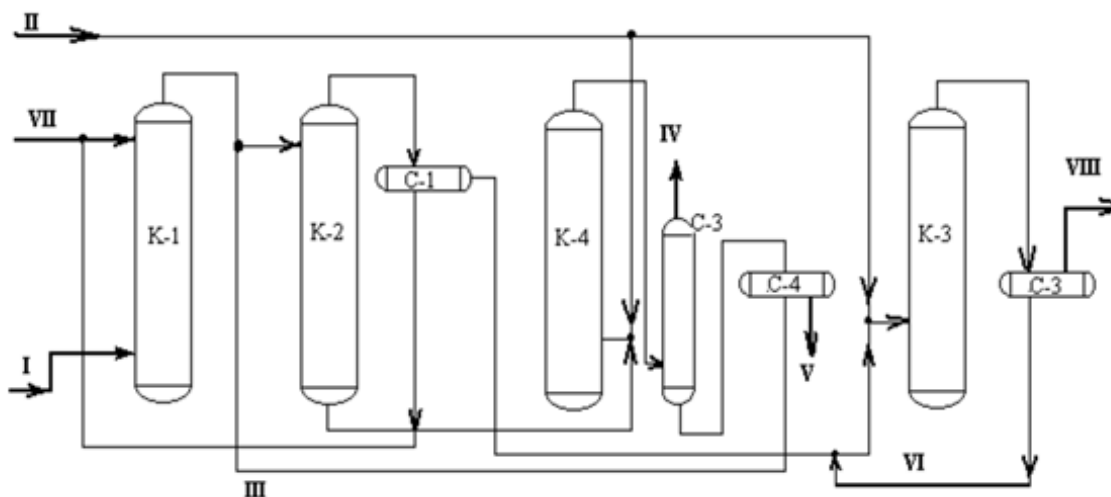
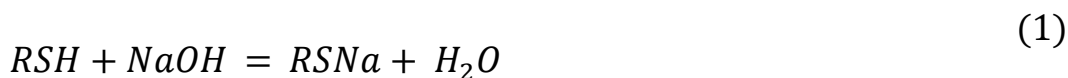


Рисунок 14 – Технологическая схема процесса «Мерокс»

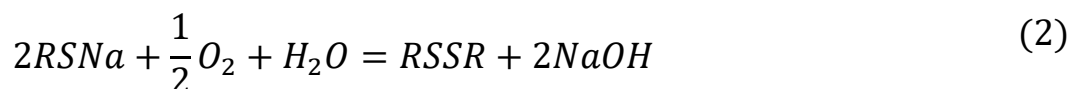
I – сырье; II – воздух; III – регенерированный раствор «Мерокс»; IV – избыточный воздух, V – дисульфиды; VI – циркулирующий раствор «Мерокс»; VII – свежая щелочь; VIII – очищенный продукт с установки

Все установки Мерох основаны на каталитическом окислении меркаптанов и содержат две ступени окисления каустической соды и экстракции следующим образом [28]:

Шаг извлечения:



Окислительно-восстановительный этап:



И общая реакция:



В процессе окисления меркаптидов происходят следующие реакции:



При этом содержание серы остается прежним так как образовавшийся дисульфид растворим в углеводороде. Остающиеся в очищенных топливах высокомолекулярные дисульфиды не ухудшают их эксплуатационные свойства.

В связи с тем, что процесс демеркаптанзации дизельного топлива не внедрен в промышленности, можно рассмотреть аналогичный процесс на более легкой и сходной фракции – керосине. В ходе каталитической реакции меркаптаны окисляются воздухом или кислородом в дисульфиды, затем в сульфонаты и сульфокислоты.

Процесс ДМС-1 применяется для очистки легких нефтей и газоконденсатов от сероводорода (от 100 до 5 ppm) и низкомолекулярных меркаптанов C₁-C₂ (от 600 до 20 ppm) [29].

Условиями процесса являются: температура 40 – 70 °С, давление 0,6 - 1,5 Мпа, расход подаваемого гидроксида натрия, 40 - 150 г/т, количество катализатора ИВКАЗ, 0,05 - 0,2 г, объемный расход подаваемого технологического воздуха, 2 – 5 м³/ч.

В процессе применим катализатор, устойчивый в щелочной среде. Активным компонентом производные фталоцианина кобальта, так как данный металл обладает большей каталитической активностью в данной реакции.

Окисление меркаптанов до дисульфидов идет по реакции:



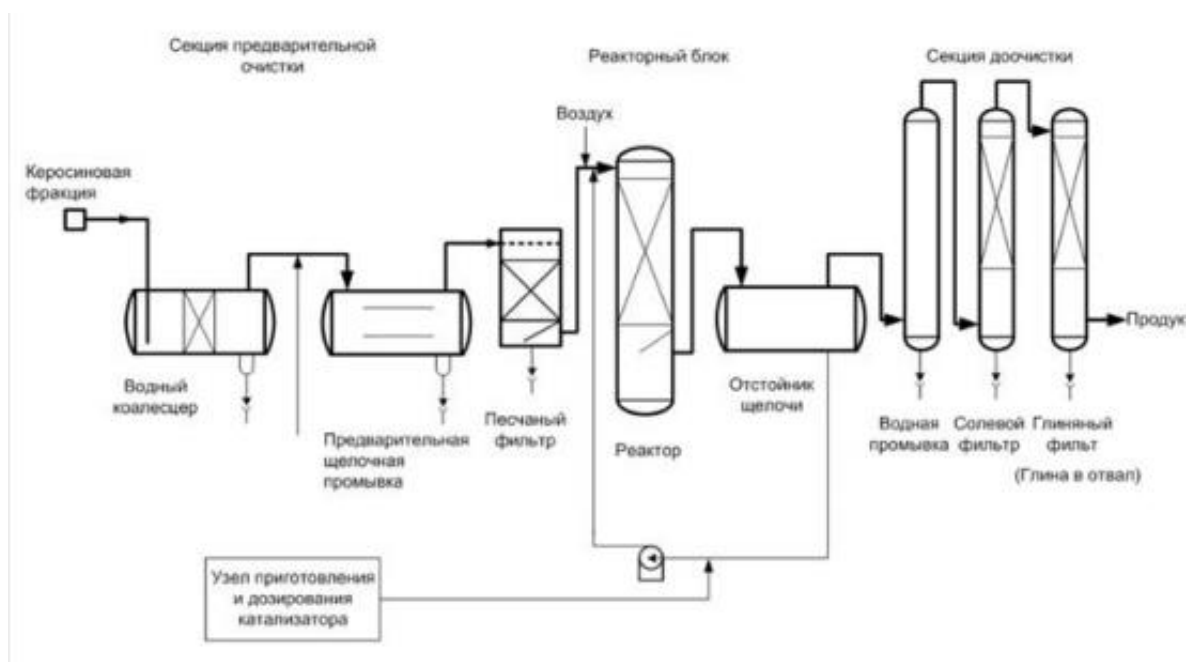


Рисунок 15 - Технологическая схема демеркаптанизации керосина

2.4 Окислительное обессеривание с применением ионных жидкостей

Экстракция СС ионными жидкостями набирает обороты в исследованиях обессеривания различных видов топлив. Экстракция проводится при температуре процесса 70 °С и давлении 1 МПа.

Комбинирование процессов экстракции и окисления позволяет на порядок снизить содержание серы в дизельном топливе при оптимальных температурах и атмосферном давлении. Сочетание методов обеспечивает значительную глубину обессеривания и используется в качестве дополнения к гидроочистке для максимально полного удаления серы.

Наиболее часто используемыми окислителями в жидкофазных реакциях являются пероксид водорода и алкилгидропероксиды совместно с различными переходными металлами. Явное преимущество пероксида водорода – отсутствие жидких продуктов разложения, отличных от воды. Кроме того, он является относительно дешевым. Данные преимущества позволили пероксиду стать перспективным окислителем в химической нефтепромышленности. Так,

при добавлении 30% H_2O_2 в ИЖ степень удаления общей серы может достигать до 99 %. Без последующей экстракции ионными жидкостями степень удаления серы падает до 50 %.

В работе [30] в качестве катализаторов в системе экстракционного и каталитического обессеривания на модельном дизельном топливе, состоящем из наиболее тугоплавких сернистых соединений реальных дизелей, использовались фосфомолибдаты $[\text{BMIM}]\text{PMo}_{12}$ и $[\text{BPy}]\text{PMo}_{12}$, а также композит $\text{PMo}_{12}\text{PPy-MSN}$ на ионно-жидкостной основе, а именно, 1-бензотиофен (1-БТ), дибензотиофен (ДБТ), 4-метилдибензотиофен (4-МДБТ) и 4,6-диметилдибензотиофен (4,6-ДМДБТ) в н-октане. Концентрация серы в этом модельном дизельном топливе составляет примерно 500 ppm для каждого соединения и в целом 2350 ppm серы. Процесс обессеривания начинается с начальной стадии извлечения путем перемешивания фазы дизельного топлива с полярной несмешиваемой фазой в течение 10 мин при 70 °С. Эта первая стадия процесса способствует переносу соединений серы с модельного дизеля на полярную фазу. В этих исследованиях использовалась ионная жидкость $([\text{BMIM}][\text{PF}_6])$. Вторая стадия процесса сероочистки начинается с добавления окислителя H_2O_2 с соотношением $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S} = 11$. Эта ступень соответствует окислительной каталитической ступени, на которой соединения серы в фазе $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ окисляются до сульфоксидов и/или сульфонов. Это приводит к непрерывному переходу неокисленных сернистых соединений из модельного дизеля в ионную жидкую фазу. Порядок расположения каждого серного компонента в конце начальной стадии извлечения был следующим: БТ > ДБТ > 4-МДБТ > 4,6-ДМДБТ (таблица 3). Эти результаты объясняются различными диаметрами молекул, а также стерической помехой метильных групп в производных ДБТ [31, 32].

Таблица 3 – Индивидуальные процентные доли сероочистки дизельного топлива до фазы экстракции [30]

Катализатор	Первоначальное обессеривание			
	1-БТ	ДБТ	4-МДБТ	4,6-ДМДБТ
$[\text{ВРy}]_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$	42	31	19	4
$[\text{ВМIM}]_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$	46	38	27	18
$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}@P\text{Py-MSN}$	54	53	38	28

После начальной стадии извлечения достигнуто равновесие переноса серы между модельной дизельной и ионной жидкой фазами, а удаление большего количества сернистых соединений из модельного дизеля возможно только за счет окисления сернистых соединений, присутствующих в фазе $[\text{ВМIM}] [\text{PF}_6]$, т.е. после добавления окислителя H_2O_2 в присутствии фосфомолибдатного катализатора.. Окисление сернистых соединений должно происходить более интенсивно в фазе $[\text{ВМIM}] [\text{PF}_6]$, так как окислитель имеет большее сродство с этим растворителем, чем с модельной дизельной фазой.

Ионно-жидкие фосфомолибдаты $[\text{ВРy}]_3 [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ и $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ не растворяются в фазе $[\text{ВМIM}] [\text{PF}_6]$, действуя в качестве гетерогенных катализаторов. Профили сероочистки, полученные с помощью этих двух катализаторов, представлены на рисунке 16. Можно заметить, что оба ионно-жидкостных катализатора имеют сходный профиль сероочистки, и только несколько более высокую эффективность сероочистки можно обнаружить для $[\text{ВРy}]_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ в течение первого часа реакции.

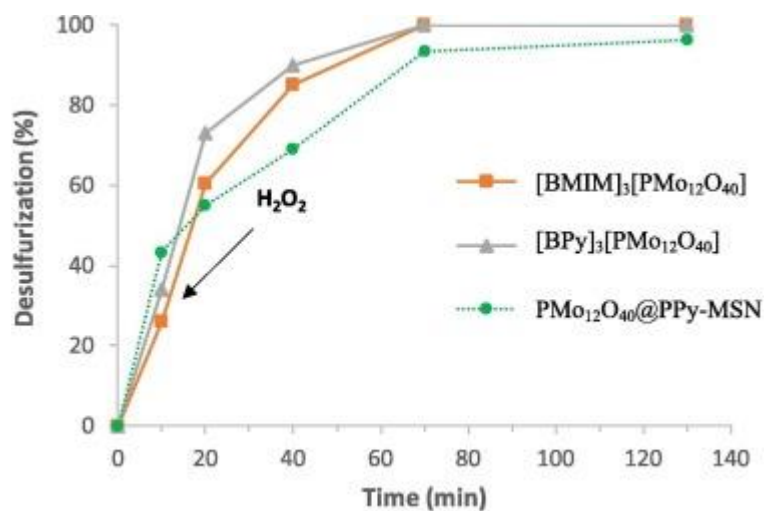


Рисунок 16 – Профили кинетического обессеривания процесса

Процесс щелочного окисления в присутствии катализаторов с иммобилизованными ионными жидкостями обладает рядом достоинств: мягкие условия проведения, доступность реагентов, простота оборудования, сохранение серы в составе сераорганических соединений. Однако высокая стоимость ионных жидкостей существенно ограничивает их широкое применение для целей десульфуризации топлив.

3 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Одной из важнейших проблем, связанных с нефтепереработкой, является постоянно возрастающая доля сернистых соединений различных классов в нефти, поступающей на переработку. Именно с сераорганическими соединениями связано возникновение проблем, как на стадии переработки нефти, так и при сжигании топлив, содержащих повышенные количества серы. В связи с этим исследование процессов глубокой сероочистки дизельного топлива имеют важное как научное, так и практическое значение, конечной целью которых является поиск эффективных альтернативных путей повышения качества углеводородного сырья и моторных топлив.

Окислительное обессеривание представляется наиболее перспективным методом глубокой десульфуризации дизельного топлива. В отличие от широко применяемого в промышленности гидрообессеривания, данная альтернатива позволяет удалить тугоплавкие ароматические сернистые соединения, использует более мягкие условия процесса, требует меньших эксплуатационных и капитальных затрат и не принуждает к использованию дорогостоящих катализаторов. При этом наиболее широко применимым является перекись водорода, поскольку она обладает высокой реакционной способностью, распространенностью и доступностью. Но мы полагаем, что перспективнее провести процесс окисления используя в качестве окислителя кислород воздуха, обладающий не только теми же преимуществами, что и пероксид водорода, но и не образующий двухфазной системы водно-масляного раствора, что значительно упрощает процесс и уменьшает потери топлива в процессе разделения жидких фаз. Проводить окисление можно как с добавлением 15 - % раствора щелочи и в его отсутствие.

Цель данной работы заключается в исследовании эффективности катализаторов, активаторов и сорбентов в процессе окислительного

обессеривания дизельных фракций кислородом воздуха; разработке вариантов технологической схемы; расчете аппаратов для выделения целевого продукта.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- Провести процесс окислительного обессеривания дизельных фракций кислородом воздуха в присутствии фталоцианина кобальта, нанесенного на различные носители. Процесс проводить как с использованием дистиллированной воды и щелочи в качестве активаторов, так и без них.
- Провести адсорбционную очистку продуктов окисления на активированном угле и силикагеле.
- Выполнить экстракцию дистиллированной водой для оценки возможности образования водорастворимых продуктов окисления.
- Провести анализ общего содержания серы в исходных образцах, образцах после окислительного обессеривания, после окислительного обессеривания с последующей адсорбционной очисткой.
- Сравнить эффективность процессов окислительного обессеривания с добавлением активаторов, выявить наиболее адсорбционно-активный адсорбент.
- На основе результатов эксперимента разработать варианты технологической схемы установки окислительного обессеривания и выполнить технологический расчет аппаратов, предназначенных для выделения целевого продукта.

4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1 Характеристика объекта исследования

Для выполнения исследований в качестве объекта были взяты 3 образца прямогонной дизельной фракции.

Все образцы представляли собой – дизельный дистиллят нефти одного из месторождений с интервалом выкипания 180 – 320 °С, содержащий 0,645 % масс. общей серы.

Образцы дизельной фракции окислялись кислородом воздуха в присутствии активаторов и без них с последующей адсорбционной очисткой. Полярные соединения адсорбировались поверхностью сорбента, активного угля и силикагеля. Это позволило отделить эти соединения от углеводородной части образца.

Анализы по определению физико-химических характеристик исследуемого образца выполнены в лаборатории природных энергоносителей Томского политехнического университета. Были определены следующие характеристики топлива:

- плотность по ГОСТ 3900-85;
- содержание серы по ГОСТ Р 51947-2002;
- фракционный состав по ГОСТ 2177-99

Результаты анализов физико-химических характеристик прямогонной дизельной фракции представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Исходная характеристика дизельного топлива

Наименование показателя	Образец
1) Плотность (ГОСТ 3900-85) при 20 °С, кг/м ³	816

2) Содержание общей серы (ГОСТ Р 51947 - 2002), % масс.	0,645
3) Фракционный состав (ГОСТ 2177-99)	
t н.к.	142
10 %	180
50 %	255
80 %	305
t к.к.	310

4.2 Характеристика катализаторов процесса окисления

В качестве катализаторов были использованы фталоцианины кобальта на различных носителях: сибуните, сахаптинском цеолите и на КН-30 (цеолит ZSM-5). Содержание фталоцианина кобальта составляло 3 % масс.

Углеродный материал сибунит относится к новому классу пористых углеродных материалов, сочетающих в себе преимущества графита (химическую устойчивость и электропроводность) и активных углей (развитую поверхность пор и высокую сорбционную емкость).

Материал нашел успешное применение в качестве носителя катализаторов (гидрирование и дегидрирование; гидрохлорирование и гидродехлорирование; декарбоксилирование, окисление CO в CO₂, низкотемпературный синтез аммиака), а также в качестве катализатора (процесс синтеза фосгена).

Опыт промышленной эксплуатации показал, что катализаторы на предлагаемом материале обладают повышенной активностью и избирательностью, имеют более длительный срок службы. При этом высокая эффективность катализаторов, нанесенных на сибунит, достигается благодаря оптимальной пористой структуре носителя. Преимуществами являются:

химическая чистота, высокая сорбционная емкость, высокая механическая стойкость, химическая и термическая стойкость (до 1000-1500 °С)

Таблица 5 – Характеристика фталоцианинов кобальта на сибуните

Наименование показателя	Значение
Размер гранул, мм	2-3,2
Насыпная плотность, г/см ³	0,4-0,7
Прочность на раздавливание, кг/см ²	100-500
Прочность на истирание, %/мин	0,1-3
Удельная поверхность по адсорбции аргона, м ² /г	350-550
Удельная поверхность по адсорбции фенола, м ² /г	200-500
Удельная поверхность по адсорбции бромида цетилтриметиламмония, м ² /г	50-200
Зольность, %, не более	0,5

Химический состав цеолитовой породы Сахаптинского месторождения представлен следующими оксидами, масс. %: SiO₂ – 66,01; Al₂O₃ – 12,51; Fe₂O₃ – 2,36; TiO₂ – 0,34; CaO – 2,27; MgO – 1,66; K₂O – 3,24; Na₂O – 1,04.

По химическому составу цеолитовая порода Сахаптинского месторождения относится к высококремнеземистой, характеризуется высоким отношением Si/Al – 4,4; общее содержание SiO₂ и Al₂O₃ составляет 78,52 %; мольное отношение SiO₂/Al₂O₃ – 8,94.

Катализатор КН-30 изготавливают на Новосибирском заводе химконцентратов, создан на основе экологически чистой высококремнеземистой цеолитной системы, не содержит тяжёлых металлов, не обладает взрывоопасными и пирофорными свойствами. Особое расположение активных центров в структуре катализатора позволяет

проводить различные реакции превращения углеводородов в одном диапазоне температур, давления и скоростей подачи сырья.

Моноразмерность кристаллов цеолитного компонента с поверхностью, обеднённой атомами алюминия, позволяет значительно понизить крекирующую активность готового катализатора и уменьшить его закоксовывание при переработке углеводородного сырья широкого фракционного состава.

Катализатор КН-30 используется для получения высокооктановых бензинов (компонентов), соответствующих ГОСТам, из низкооктановых бензиновых фракций различного происхождения (газовые бензины, газовые конденсаты, нефти) без введения каких-либо добавок или компаундирования.

Таблица 6 – Характеристика катализатора КН-30

Наименование показателя	Значение
Структурная форма	ZSM-5
Диаметр гранул, мм	3-4,3
Доля гранул, %	до 3 мм – не более 9 более 15 мм – не более 12
Насыпная плотность, г/см ³	0,6-0,86
Удельная поверхность, м ² /г	не менее 300
Механическая прочность на раздавливание по образующей, Мпа	не менее 4,2
Массовая доля цеолита, %	не менее 80
Массовые доли в порошке цеолита, %	Оксид кремния 90,0 – 97,6 Оксид алюминия 1,4 – 2,7 Оксид натрия не более 0,1 Оксид железа 0,35 – 1,25

4.3 Характеристика вспомогательных материалов

В качестве вспомогательных материалов были использованы кристаллический гидроксид натрия, дистиллированная вода, силикагель марки КСКГ, активный древесный уголь марки БАУ-А [33].

Гидроксид натрия представляет собой чешуйчатые гранулы белого цвета без ярко выраженного запаха. Основные показатели представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Характеристика едкого натрия

Наименование показателя	Значение
Основного вещества, %, не менее	99,5
Углекислого натрия (Na_2CO_3), %, не более	0,5
Хлористого натрия (NaCl), %, не более	0,005
Сульфата натрия (Na_2SO_4), %, не более	0,005
Содержание ртути (Hg), %, не более	0,0001

Силикагель марки КСКГ представляет собой шаровидные гранулы или зёрна размером от 0,01 – 7 мм. Широко используется для поглощения паров воды и органических растворителей, адсорбционной очистки неполярных жидкостей, в газовой и жидкостной хроматографии для разделения спиртов, аминокислот, витаминов, антибиотиков, как носитель катализаторов, для очистки различных промышленных масел, нефтешламов. Основные показатели представлены в таблице 8 (согласно ГОСТ 3956-76).

Таблица 8 – Характеристика силикагеля марки КСКГ

Наименование показателей	Значение
Массовая доля зерен (при размере 2,8–7,00 мм), %, мин.	94
Механическая прочность, %, мин.	86
Потери при высушивании, макс.	5
Насыпная плотность, г/дм ³ , мин.	400
Влагоемкость, %, при относительной влажности	
20 %, мин.	не норм.
40 %, мин.	не норм.
60 %, мин.	не норм.
100 %, мин.	70

Активный уголь марки БАУ-А имеет широкий диапазон пор, сильно развитую общую пористость. Величина удельной поглощающей поверхности 700 – 800 м² на 1 г угля. Основные показатели представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Характеристика активного угля марки БАУ-А

Наименование показателей	Значение
Внешний вид	Зерна черного цвета без мех. примесей
Адсорбционная активность по йоду, %, не менее	60
Суммарный объем пор по воде, см. куб/г, не менее	1,6
Насыпная плотность, г/дм.куб., не более	240

Фракционный состав, %, массовая доля остатка на сите с полотном: №36, не более №10, не менее на поддоне, не более	2,5 95,5 2,0
Массовая доля золы, %, не более	6
Массовая доля влаги, %, не более	10

4.4 Методики эксперимента

Нами были разработаны методики экспериментальных исследований по каталитическому окислению дизельного топлива и адсорбционной очистке продуктов окисления.

Ниже приведено описание установки каталитического окисления кислородом воздуха (рисунок 17).

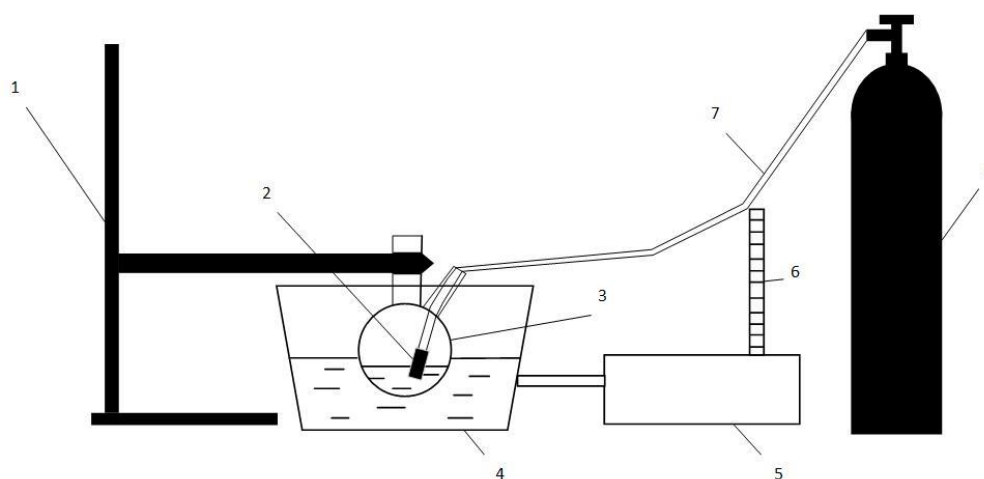


Рисунок 17 – Схема установки окисления кислородом воздуха дизельной фракции

1 – штатив; 2 – насадка; 3 – двугорлая колба; 4 – водяная баня; 5 – термостат; 6 – термометр; 7 – резиновая трубка; 8 – кислородный баллон.

Сжатый воздух из баллона (8) подавался через резиновую трубку (7), так чтобы газ барботировал через весь объем реакционной смеси, находящейся в термостатируемом реакторе (3). Необходимая температура в реакторе поддерживалась с помощью водяной бани (4) с термостатом (5). Отработанный воздух выходил из свободного отверстия реактора. Собранный установка в процессе работы на рисунке 18.



Рисунок 18 – Установка каталитического окисления

Методики эксперимента приведены в Приложении А. В таблице 10 приведены основные условия проведения экспериментов.

Таблица 10 – Параметры процесса окисления

Показатель	Значение		
	ОО в присутствии активаторов	ОО в присутствии эмульсии с дистиллированной водой	ОО в отсутствие активаторов
Температура, °С	80	80	60
Давление, МПа	0,1013	0,1013	0,1013
Катализатор	Фталоцианин кобальта на сибуните	Фталоцианин кобальта на сахаптинском цеолите	Фталоцианин кобальта на КН-30
Соотношение масс, сырье: катализатор	9,5:1	16:1	16:1
сырье: щелочь	5,4:1	-	-
сырье: д. вода	1:1	1,6:1	-
Время реакции, ч	2	2	2

После окисления образцы подвергались адсорбционной очистке. Адсорбция сераорганических соединений проводилась в химическом стакане на 250 мл при 20 °С, атмосферном давлении. В качестве адсорбента использовали: силикагель марки КСКГ, активный уголь марки БАУ-А.

Методики адсорбционной очистки продуктов окисления приведены в Приложении А. Основные условия проведения эксперимента указаны в таблице 11.

Таблица 11 – Параметры процесса адсорбции

Показатель	Значение						
	Проба №1		Проба №2		Проба №3		
Температура, °С	20		20		20		
Давление, МПа	0,1013		0,1013		0,1013		
Адсорбент	Силикагель		Силикагель	д.вода	Силикагель	Активный уголь	Активный уголь + д. вода
Соотношение масс, сырье: адсорбент	4:1		4:1	-	4:1	4:1	4:1
сырье: вода	-		-	2:1	-	-	2:1
Размер гранул, мм	2,8 - 7,0	≤ 0,35	≤ 0,35	≤ 0,35	≤ 0,35	≤ 0,25	≤ 0,25
Частота вращения мешалки, об/мин	800		1000	1000	800	800	800
Время контакта, ч	1,5		1,5	1,0	1,0	1,0	1,0

5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ

Окислительное обессеривание пока не реализовано в промышленности, но оно позволяет эффективно удалять серосодержащие соединения из дизельной фракции и осуществляется без использования водорода, поэтому его внедрение в промышленность является целесообразным.

Ниже приведена предложенная нами блочная технологическая схема процесса (рисунок 26), которая была разработана на основе экспериментальных результатов.

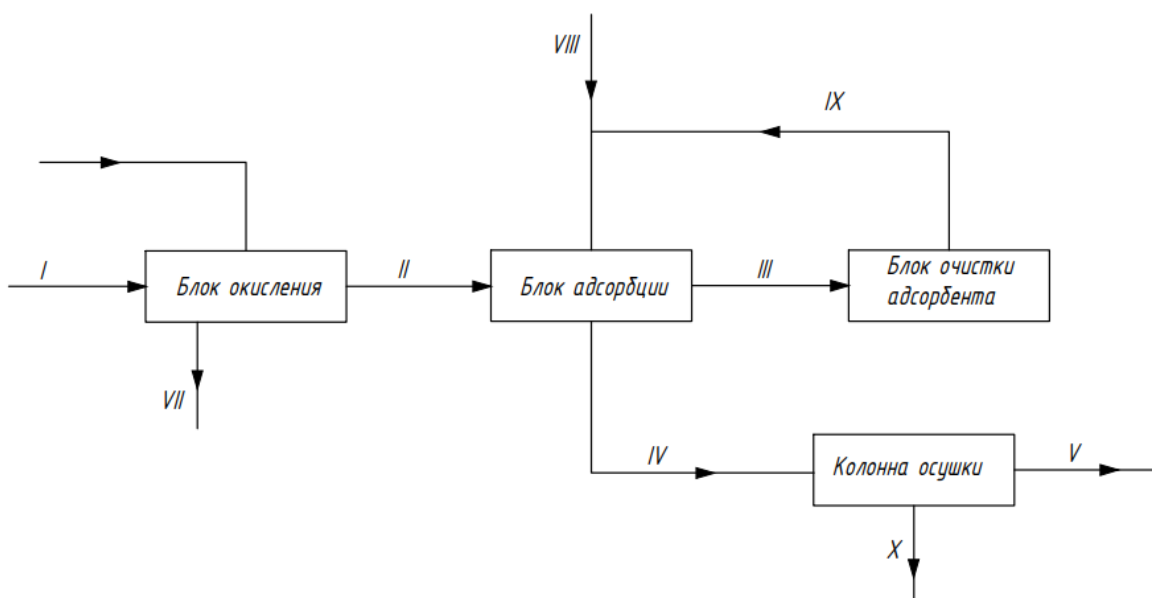


Рисунок 26 – Разработанная технологическая схема окисления ДФ

I – серосодержащая ДФ, II - окисленная ДФ, III - отработанный адсорбент, IV - адсорбированная ДФ, V - товарная ДФ, VI - воздух-окислитель, VII - катализатор на регенерацию, VIII - адсорбент, IX - регенерированный адсорбент, X- кислая вода

В этом процессе поток ДФ подвергается гетерогенно - каталитическому окислению кислородом воздуха в реакционном блоке, затем окисленная ДФ отправляется на дальнейшую очистку в блок адсорбции. В этом блоке

продукты окисления удерживаются на адсорбенте, в то время как углеводородная фракция десорбируется. Сорбент очищается от поглощенной серы в отдельном регенерационном блоке и повторно используется. Адсорбированная ДФ направляется на обезвоживание, которое подробнее будет рассмотрено ниже.

Обезвоживание очищенной дизельной фракции осуществляется в тарельчатой колонне осушки, где достигается заданная точность разделения, обеспечивающая содержание воды не более 200 ppm согласно европейским стандартам (рисунок 27).

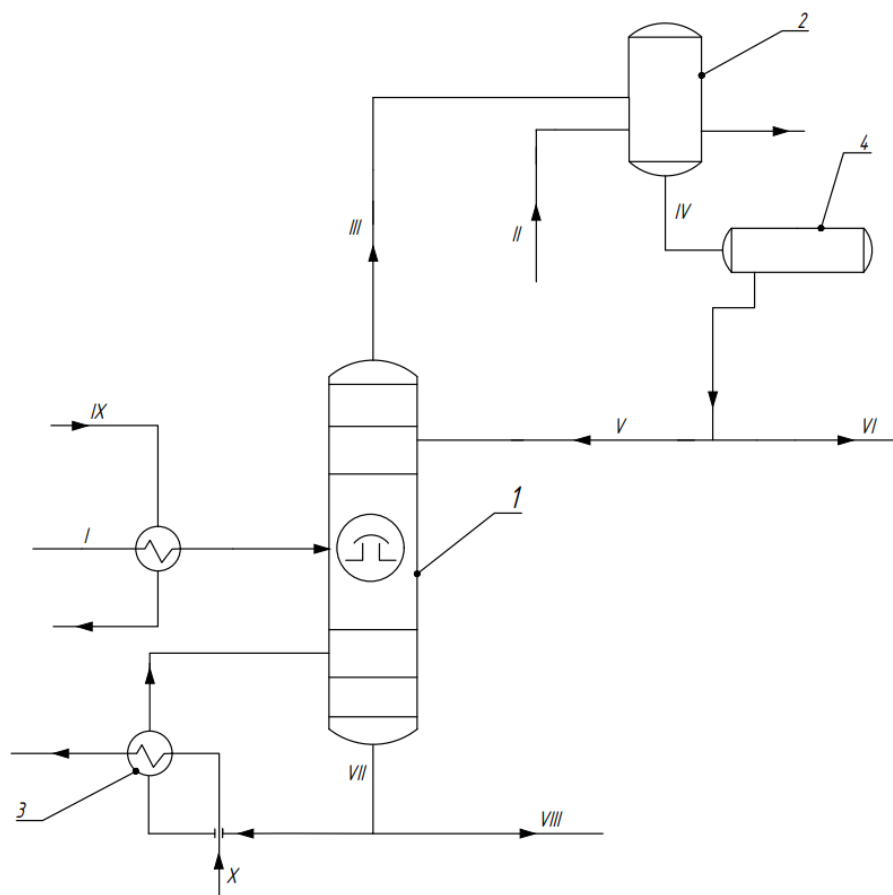


Рисунок 27 – Колонна осушки ДФ

1 - тарельчатая колонна осушки, 2 - конденсатор, 3 - теплообменный аппарат, 4 - рефлюксная емкость; I - сырье, II - хладагент, III - пары легких УГ и воды, IV - конденсат, V - флегма на орошение, VI - кислая вода на очистку, VII - кубовый дистиллят, VIII - осушенная ДФ, IX, X - горячий теплоноситель

Далее нами выполнено проектирование тарельчатой колонны осушки ДФ с содержанием воды на выходе из колонны менее 0,0001% масс.

6 РАСЧЕТ КОЛОННЫ ОСУШКИ ДФ

В данном разделе представлено моделирование тарельчатой колонны осушки в среде UniSim Design, рассчитаны ее габаритные размеры, материальный и тепловой баланс. Основные результаты отображены в таблицах 13 - 15.

Таблица 13 – Материальный баланс колонны

Приход		
Поток	кг/ч	кмоль/ч
Питание колонны	115300	585,7
Флегма	347,3	19,28
Обогрев колонны	121800	704,7
Сумма	237447,3	1309,68
Отход		
Поток	кг/ч	кмоль/ч
Дистиллят	1582	83,53
Кубовый остаток	235800	1226
Сумма	237382	1309,53

Таблица 14 – Тепловой баланс колонны

Приход	
Энергетический поток	кДж/ч
Питание колонны	$2,832 \cdot 10^8$
Флегма	$5,479 \cdot 10^6$
Обогрев колонны	$2,187 \cdot 10^8$
Сумма	$5,074 \cdot 10^8$
Отход	
Энергетический поток	кДж/ч
Дистиллят	$2,004 \cdot 10^7$
Кубовый остаток	$4,874 \cdot 10^8$
Сумма	$5,0738 \cdot 10^8$

Таблица 15 – Основные параметры работы колонны

Показатель	Значение
Давление, кПа: ввода питания верха Низа	101,3 101,3 101,3
Температура, °С: ввода питания верха низа	20 118 211
Тип ректификационных тарелок	Колпачковые
Число тарелок, шт	22
Диаметр колонны, мм	600
Общая высота колонны, мм	11200

Произведен аппаратурный (механический, конструктивный, гидравлический расчет, расчет тепловой изоляции) расчет, приведена автоматизация и контроль процесса, необходимые графические материалы. Подробный расчет и чертеж ВО колонны приведены в приложении Б.

7 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Требования к дизельному топливу постоянно ужесточаются. Это связано с повышением качества, продуктивности работы двигателей и сохранением экологии [34]. Одним из основных соединений, оказывающих негативное влияние на окружающую среду, являются сернистые соединения. Они вызывают коррозию металлических частей, отравляют катализаторы в процессе облагораживания топлива, вызывают раздражение слизистых оболочек дыхательных путей и образование кислотных дождей.

Самым крупнотоннажным процессом, направленным на снижение содержания серы в дизельном топливе, на нефтеперерабатывающем заводе является процесс гидроочистки (ГО).

Но проблема этого процесса заключается в его несовременности в отличие от разрабатываемого процесса окислительного обессеривания. Данная альтернатива позволяет удалить тугоплавкие ароматические сернистые соединения, использует более мягкие условия процесса, требует меньших эксплуатационных и капитальных затрат и не принуждает к использованию дорогостоящих катализаторов.

Предлагается проводить процесс обессеривания с использованием в качестве окислителя кислород воздуха, более экономичный и эффективный вариант процесса, для того чтобы увеличить глубину десульфуризации (и деазотирования), что позволит улучшить свойства дизельного топлива, уменьшить потери в процессе разделения жидких фаз и значительно сократить затраты на проведение технологического процесса.

В настоящее время для транспортного сектора стран Европейского союза характерен массовый переход на дизельное топливо, спрос на этот вид топлива в течение последних лет уверенно растет. В основном, благодаря

налоговым преференциям для дизельного топлива, его доля на рынке моторных топлив некоторых стран ЕС составляет в настоящее время около 70%. Так, на рынке таких стран как Франция и Испания, доля дизельного транспорта составляет 80 % [35]. Появляющийся на рынке биодизель, предрекаемый полное замещение традиционному, вероятно, лишь снизит дефицит предложения традиционного дизеля. Поэтому спонсирование данной работы является выгодным финансовым вложением.

В рамках данной научно-исследовательской работы на основе существующих представлений об процессе окислительного обессеривания разрабатываются исследования эффективности катализаторов, активаторов и сорбентов; разработке вариантов технологической схемы; расчете аппаратов для выделения целевого продукта в промышленных условиях.

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

7.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование [34]. Продукт: дизельное топливо с пониженным содержанием серы. Целевой рынок: промышленные предприятия нефтеперерабатывающей отрасли. По результатам проведения сегментирования рынка были определены основные сегменты, а также выбраны наиболее благоприятные сегменты (таблица 16).

Таблица 16 – Карта сегментирования рынка услуг по разработке процесса окислительного обессеривания

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

- – Предприятия и заводы нефтехимической промышленности
- – Лаборатории, нефтехимические университеты и научно – исследовательские центры
- – Аналитические центры

С помощью карты сегментирования можно наглядно убедиться в том, что для наиболее высокой конверсии серы эффективно использование новой технологии, основанной на окислительном обессеривании дизельного топлива, а основным потребителем данной работы может стать любое заинтересованное предприятие нефтехимической промышленности и их лаборатории.

7.2 Анализ конкурентных технических решений

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное

исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

В качестве конкурентов можно выбрать два наиболее используемых окислителя обессеривания дизельного топлива:

- а) Окислительное обессеривание озоном ($K_{к1}$)
- б) Окислительное обессеривание пероксидом водорода ($K_{к2}$)

Для выполнения анализа воспользуемся оценочной картой, приведенной в таблице 17.

Таблица 17 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		B_{ϕ}	$B_{к1}$	$B_{к2}$	K_{ϕ}	$K_{к1}$	$K_{к2}$
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки эффективности							
1.Повышение производительности труда пользователя	0,1	4	4	4	0,4	0,4	0,4
2.Удобствов эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,12	4	4	3	0,4	0,4	0,3
3.Надежность	0,09	5	5	3	0,45	0,45	0,18
4. Простота эксплуатации	0,09	4	4	3	0,36	0,36	0,27
5.Энергоэкономичность	0,09	3	3	3	0,27	0,27	0,27
6.Безопасность	0,13	3	3	3	0,39	0,39	0,39

Экономические критерии оценки эффективности							
1.Конкурентоспособность ь продукта	0,09	5	4	5	0,45	0,36	0,45
2.Уровень проникновения на рынок	0,05	2	5	2	0,1	0,25	0,1
3.Цена	0,09	4	3	3	0,36	0,18	0,18
4.Предполагаемый срок эксплуатации	0,09	5	5	5	0,45	0,45	0,45
5.Послепродажное обслуживание	0,06	5	3	2	0,3	0,18	0,12
Итого	1	4 4	43	36	3,93	3,69	3,11

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле [34]:

$$K = \sum B_i * B_i \quad (9)$$

Где, K – конкурентоспособность инженерного решения или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i-го показателя

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

7.3 SWOT – анализ

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

Он проводится в несколько этапов.

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

Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Матрица SWOT

	Сильные стороны	Слабые стороны
	<p>С1. Потенциальная экономичность и энергоэффективность</p> <p>С2. Потенциал для повышения экологичности производства и выпускаемой продукции</p> <p>С3. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями</p>	<p>Сл1. Большой срок внедрения на производство</p> <p>Сл2. Допущения при расчете математического баланса процесса окислительного обессеривания</p> <p>Сл3. Отсутствие бюджетного финансирования</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Повсеместное внедрение на НПЗ</p>	<p>1. Разработка нового промышленного способа</p>	<p>1. В связи с отсутствием подобных технологий, возможно</p>

<p>В2. Создание нового способа для облагораживания дизельного топлива</p> <p>В3. Повышение стоимости конкурентных разработок</p>	<p>обессеривания дизельного топлива.</p> <p>2. Ускорение в сфере научно-технических инноваций, способствующих улучшению экологической ситуации и потребительских качеств продукта.</p>	<p>отставание от конкурентов.</p>
<p>Угрозы:</p> <p>У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства</p> <p>У2. Развитая конкуренция технологий производства</p> <p>У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства</p>	<p>1. Продвижение разработанного способа обессеривания дизельного топлива с целью создания спроса</p> <p>2. Создание конкурентных преимуществ готового продукта</p> <p>3. Поиск запасных источников финансирования, спонсоров в лице нефтеперерабатывающих предприятий, для которых может оказаться полезной данная разработка</p>	<p>1. Необходима дальнейшая разработка математической модели и ее уточнение</p> <p>2. Есть риск возникновения аналогичных способов конверсии серы, это может создать конкуренцию разработанного способа. Возникает угроза потери рынка.</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. Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Каждый фактор помечается либо знаком «+» – сильное соответствие сильных сторон возможностям, либо знаком «-» – слабое соответствие; «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-». Пример интерактивной матрицы проекта представлен в таблице 19.

Таблица 19 – Интерактивная матрица проекта

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

	УЗ	-	0	+
--	----	---	---	---

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

В рамках третьего этапа должна быть составлена итоговая матрица SWOT-анализа, которая приводится в бакалаврской работе (таблица 20)

Таблица 20 – SWOT-анализ [34]

	Сильные стороны	Слабые стороны
	<p>С1. Потенциальная экономичность и энергоэффективность</p> <p>С2. Потенциал для повышения экологичности производства и выпускаемой продукции</p> <p>С3. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями</p>	<p>Сл1. Большой срок внедрения на производство</p> <p>Сл2. Допущения при расчете математического баланса процесса окислительного обессеривания</p> <p>Сл3. Отсутствие бюджетного финансирования</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Повсеместное внедрение на НПЗ</p> <p>В2. Создание нового способа для</p>	<p>1. Разработка нового промышленного способа обессеривания дизельного топлива (В1В2С1).</p>	<p>1. В связи с отсутствием подобных технологий, возможно отставание от конкурентов (В1В2Сл1; В3Сл2Сл3).</p>

<p>облагораживания дизельного топлива В3. Повышение стоимости конкурентных разработок</p>	<p>2. Ускорение в сфере научно-технических инноваций, способствующих улучшению экологической ситуации и потребительских качеств продукта (B2B3C2).</p>	
<p>Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства У2. Развитая конкуренция технологий производства У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства</p>	<p>1. Продвижение разработанного способа обессеривания дизельного топлива с целью создания спроса (У1У2С1) 2. Создание конкурентных преимуществ готового продукта и поиск запасных источников финансирования, спонсоров в лице нефтеперерабатывающих предприятий, для которых может оказаться полезной данная разработка (У1У2У3С3)</p>	<p>1. Необходима дальнейшая разработка математической модели и её уточнение. Есть риск возникновения аналогичных способ конверсии серы, это может создать конкуренцию разработанного способа. Возникает угроза потери рынка. (У2У3Сл3, У2Сл2Сл3)</p>

В результате SWOT-анализа были выявлены возможности и угрозы с сильной и слабой стороны проекта. Можно сказать, что окислительное обессеривание ДФ является новым инновационным проектом в промышленной сфере, обладающий высоким потенциалом экономичности, экологичности, созданию конкуренции, но в тоже время способен создать трудности при его реализации, конкурировании с существующими технологиями.

7.4 Определение возможных альтернатив проведения НИ

Морфологический подход основан на систематическом исследовании всех теоретически возможных вариантов, вытекающих из закономерностей строения объекта исследования. Синтез охватывает как известные, так и новые, необычные варианты, которые при простом переборе могли быть упущены.

Реализация метода предусматривает следующие этапы:

1. Точная формулировка проблемы исследования
 2. Раскрытие всех важных морфологических характеристик объекта исследования.
 3. Раскрытие всех возможных вариантов по характеристике.
- Результаты представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Морфологическая матрица для окисления дизельного топлива

	1	2	3	4
А. Температура процесса, °С	40	80	60	20
Б. Катализатор на носителе	Сибунит	Сахаптинский цеолит	КН -30	-

В. Смешение с раствором щелочи	1:1	1:3	-	1:2
Г. Адсорбция	Силикагелем с гранулами ≤ 0,35 мм	Активированным углем		Силикагелем с гранулами 2,8-7,0 мм
Д. Смешение с дистиллированной водой при адсорбции	1:1	1:2	-	1:3

4. Выбор наиболее желательных функционально конкретных решений. Для данной матрицы это может быть А1Б1В1Г1Д3, А2Б2В3Г1Д2, А3Б3В3Г2Д2 исполнения 1,2,3 соответственно.

7.5 Планирование научно-исследовательских работ

7.5.1 Структура работ в рамках научного исследования

В данном разделе составлен перечень этапов проведения работ в рамках проведения научного исследования, проведено распределение исполнителей по видам работ. Примерный порядок составления этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 22.

Таблица 22 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб.	Содержание работ	Должность исполнителя
----------------	--------	------------------	-----------------------

Разработка технического задания	1	Составление и утверждения технического задания	Руководитель
Выбор направления исследования	2	Выбор направления исследования	Руководитель, Бакалавр
	3	Обзор современных методов и патентных исследований по выбранному направлению	Бакалавр
	4	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, бакалавр
Теоретическое обоснование и проведение экспериментальных исследований	5	Теоретическое обоснование и выбор экспериментальных исследований	Руководитель, бакалавр
	6	Проведение экспериментов	Бакалавр
	7	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Руководитель, бакалавр
Обобщение полученных результатов, выводы по проделанной работе	8	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель
	9	Определение пригодности результатов проведения ОКР	Бакалавр, Руководитель
Проведение ОКР			
Разработка технической	10	Разработка предполагаемой технологической схемы	Руководитель, Бакалавр

документации и проектирование	11	Оценка эффективности производства и применения проектируемого изделия	Бакалавр
	12	Сбор информации по охране труда	Бакалавр
	13	Оформление результатов по охране труда	Бакалавр
	14	Подбор данных для выполнения экономической части работы	Бакалавр
	15	Оформление экономической части работы	Бакалавр
Оформление отчета по НИР	16	Защита ВКР	Руководитель, Бакалавр

7.5.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ож}$ используется следующая формула [34]:

$$t_{ож\ i} = \frac{3t_{\min\ i} + 2t_{\max\ i}}{5}, \quad (10)$$

где $t_{ож\ i}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел.-дн.;

$t_{\min\ i}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

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

$$t_{\text{ож1}} = \frac{3t_{\min 1} + 2t_{\max 1}}{5} = \frac{3 * 1 + 2 * 5}{5} = 2,6$$

$$t_{\text{ож2}} = \frac{3t_{\min 1} + 2t_{\max 1}}{5} = \frac{3 * 3 + 2 * 4}{5} = 3,4$$

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями.

$$T_{pi} = t_{\text{ож}i} / \text{Ч}_i \quad (11)$$

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

$t_{\text{ож}i}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.

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

$$T_{p1} = \frac{t_{\text{ож1}}}{\text{Ч}_1} = \frac{2,6}{1} = 2,6$$

$$T_{p2} = \frac{t_{\text{ож1}}}{\text{Ч}_1} = \frac{3,4}{2} = 1,7$$

7.5.3 Разработка графика проведения научного исследования

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} * k_{\text{кал}} \quad (12)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 - 52 - 14} = 1,22 \quad (13)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

Рассчитанные значения в календарных днях по каждой работе T_{ki} необходимо округлить до целого числа.

$$T_{k1} = T_{p1} * k_{\text{кал}} = 2,6 * 1,22 = 3,17 = 4$$

$$T_{k1} = T_{p1} * k_{\text{кал}} = 1,7 * 1,22 = 2,07 = 3$$

Все рассчитанные значения необходимо свести в таблицу 23.

Таблица 23 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоемкость работ									Исполнитель		
	t_{min} , чел-дни			t_{max} , чел-дни			$t_{\text{ож}}$, чел-дни					
	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
Составление и утверждение технического задания	1	1	1	5	6	5	2,6	3	2,6	Р	Р	Р
Выбор направления исследования	3	4	3	4	6	5	3,4	4,8	3,8	Р Б	Р Б	Р Б
Обзор современных методов	25	27	25	30	33	29	22	26	26	Б	Б	Б

патентных исследований по выбранному направлению												
Календарное планирование работ по теме	1	1	1	2	3	3	1,4	1,8	1,8	Р Б	Р Б	Р Б
Теоретическое обоснование и выбор экспериментальных методов исследования	1	1	1	2	3	3	1,4	1,8	1,8	Р Б	Р Б	Р Б
Проведение экспериментов	14	20	16	30	30	30	20, 4	24	21, 6	Б	Б	Б
Сопоставление результатов экспериментов с теоретическим и исследованиям и	4	6	5	6	8	7	4,8	6,8	5,8	Р Б	Р Б	Р Б
Оценка эффективности проведенных исследований	1	1	1	3	4	3	1,4	2,2	1,4	Р	Р	Р
Определение пригодности	2	5	3	5	9	7	3,2	6,6	4,6	Р Б	Р Б	Р Б

результатов проведения ОКР												
Разработка предполагаемой технологической схемы	3	4	3	5	7	7	3,8	5,2	4,6	Р Б	Р Б	Р Б
Оценка эффективности производства и применения проектируемого изделия	15	18	16	25	30	30	19	22,8	21,6	Р Б	Р Б	Р Б
Сбор информации по охране труда	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Б	Б	Б
Оформление результатов по охране труда	1	2	1	2	2	2	1,4	2,6	1,4	Б	Б	Б
Подбор данных для выполнения экономической части работы	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Б	Б	Б
Оформление экономической части работы	9	3	9	4	7	9	5	6	8,4	Б	Б	Б

Защита ВКР	53	50	53	47	40	47	49, 5	44	49, 5	Б Р	Б Р	Б Р
------------	----	----	----	----	----	----	----------	----	----------	--------	--------	--------

На основе таблицы 24 строится календарный план-график. График строится для максимального по длительности исполнения работ в рамках научно-исследовательского проекта на основе таблицы 24 с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени дипломирования. При этом работы на графике следует выделить различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу [34].

Таблица 24 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Длительность работ в рабочих днях T_{pi}			Длительность работ в календарных днях T_{ki}			Исполнитель		
	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
Составление и утверждение технического задания	2,6	3	2,6	4	4	4	Р	Р	Р
Выбор направления исследования	1,7	2,4	1,9	3	3	3	Р Б	Р Б	Р Б
Обзор современных методов и патентных исследований	22	26	26	31	32	32	Б	Б	Б

по выбранному направлению									
Календарное планирование работ по теме	0,7	0,9	0,9	1	2	2	Р Б	Р Б	Р Б
Теоретическое обоснование и выбор экспериментальных методов исследования	0,7	0,9	0,9	1	2	2	Р Б	Р Б	Р Б
Проведение экспериментов	7,2	10,2	7,8	11	15	12	Б	Б	Б
Сопоставление результатов экспериментов с теоретическим и исследованиям и	2,4	3,4	2,9	4	5	4	Р Б	Р Б	Р Б
Оценка эффективности проведенных исследований	0,7	1,1	0,7	1	2	1	Р	Р	Р
Определение пригодности результатов	1,9	2,6	2,3	3	4	3	Р Б	Р Б	Р Б

проведения ОКР									
Разработка предполагаемо й технологическо й схемы	3,5	7	4,6	5	10	7	Р Б	Р Б	Р Б
Оценка эффективности производства	9,5	11,4	10,8	14	17	16	Р Б	Р Б	Р Б
Сбор информации по охране труда	0,8	0,8	0,8	1	1	1	Б	Б	Б
Оформление результатов по охране труда	1,6	2,4	1,6	2	4	2	Б	Б	Б
Подбор данных для выполнения экономической части работы	0,7	0,7	0,7	1	1	1	Б	Б	Б
Оформление экономической части работы	5	4	5	6	5	6	Б	Б	Б
Защита ВКР	24,5	22	24,5	30	27	30	Б Р	Б Р	Б Р

Таблица 25– Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Вид работ	Исполнители	T_k , кал. дн	Продолжительность выполнения работ														
			Февр		Март			Апрель			Май			Июнь			
			2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
Составление и утверждение технического задания	Р	4															
Выбор направления исследования	Р Б	3															
Обзор современных методов и патентных исследований по выбранному направлению	Б	32															
Календарное планирование работ по теме	Р Б	1															
Теоретическое обоснование и выбор экспериментальных методов исследования	Р Б	2															
Проведение экспериментов	Б	15															

Оформление экономической части работы	Б	6																		
Защита ВКР	Б	30																		
	Р																			

Бакалавр –



Руководитель –



7.5.4 Бюджет научно – технического исследования (НТИ)

7.5.4.1 Расчет материальных затрат НТИ

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_m = (1 + k_T) \sum_{i=1}^m C_i N_{расхи}, \quad (14)$$

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

$N_{расхи}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, m^2 и т.д.);

C_i – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./ m^2 и т.д.);

k_T – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы. Материальные затраты, необходимые для данной разработки, отражены в таблице 26 [34].

Таблица 26 – Расчет затрат на сырье для ОО

№	Наименован ие затрат	Едини ца	Расход	Цена за единицу, руб	Сумма, руб
---	-------------------------	-------------	--------	----------------------------	------------

п / п		измерения	Исп.			Исп.			Исп.		
			1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	Дизельное топливо	л	0,1	0,1	0,1	49,2			4,92	4,92	4,92
2	Кислород воздуха	л	4	4	4	40 0	40 0	40 0	160 0	1600	1600
3	Вода дистиллированная	л	0,3	0,3	0,3	10	10	10	30	30	30
4	Гексан	л	0,5	-	-	39 1,2	-	-	195, 6	-	-
5	Бензол	л	0,1	0,1	0,1	48 8	48 8	48 8	48,8	48,8	48,8
6	Силикагель	кг	0,0 28 15	0,01 612	0,01 55	19 7	19 7	19 7	5,54	3,175	3,05
7	Активированный уголь БАУ-А	кг	-	-	0,00 9	-	-	35 0	-	-	3,15
8	Гидроксид натрия	л	0,0 15	-	-	30 0	-	-	4,5	-	-
Итого:									188 9,36	1686, 865	1689, 92

7.5.4.2 Расчет затрат на специальное оборудования для научных (экспериментальных) работ

Все расчеты по приобретению спецоборудования и оборудования, имеющегося в организации, но используемого для каждого исполнения конкретной темы, сводятся в таблице 27.

Таблица 27 – Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования для научных работ

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, руб.			Мощность электроприборов, кВт	Общая стоимость оборудования, руб.		
			Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3		Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
1	Аналитические весы	1	10000			0,25	10000		
2	Мешалка с регулятором скорости	1	3885			2	3885		
3	Термостат с прозрачной ванной	1	52982			2	52982		
4	Колба со стеклянной пробкой, 500 мл	1	256			-	256		
5	Колба 500 мл	1	159			-	159		

6	Стакан мерный 200 мл	3	330	-	990
7	Двугорлая колба круглодонная 1 л	1	2370	-	2370
8	Мембранный фильтр 100 мм	30	0,9	-	27
9	Термометр	2	500	-	1000
10	Сушильный шкаф	1	13000	-	13000
11	Мерный цилиндр 100 мл	2	480	-	960
12	Мерный стакан 50 мл	2	70	-	140
13	Шприц	2	25	-	50
14	Ротационный испаритель	1	88800	-	88800
15	Лавсановая пленка для спектроскопа на S	1	2491	-	2491
Итого:					177110

7.5.4.3 Основная заработная плата исполнителей темы

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

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

$$Z_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп} \quad (15)$$

Основная заработная плата рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} T_p \quad (16)$$

Дополнительная заработная плата рассчитывается формуле:

$$Z_{доп} = Z_{осн} K_{доп} \quad (17)$$

где $K_{доп}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимается равным 15 %)

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m M}{F_d} \quad (18)$$

Где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

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

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

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научнотехнического персонала, раб.дн. (таблица 28) [34]

Таблица 28 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Бакалавр
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней - выходные дни – праздничные дни	66	66
Потери рабочего времени - отпуск - невыходы по болезни	56	56
Действительный годовой фонд рабочего времени	243	243

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_{тс} (1 + k_{пр} + k_d) k_p, \quad (19)$$

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

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

k_d – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5 (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: 15-20% от $Z_{тс}$);

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска). Расчет основной заработной платы приведен в таблице 29.

Таблица 29 – Расчет основной заработной платы

Категория	$Z_{ТС}$, руб.	k_0	k_p	Z_M , руб	$Z_{дн}$, руб	T_p , раб. дн	$Z_{осн}$, руб
Руководитель							
ППС3	12067	0,3	1,3	23530,65	1007,07	73	73516,11
Бакалавр							
ППС1	3300	0,3	1,3	3300	141,234	126	17795,48

Общая заработная плата исполнителей работы представлена в таблице 30.

Таблица 30 – Расчет заработной платы

Исполнитель	$Z_{осн}$, руб	$Z_{доп}$, руб	$Z_{зп}$, руб
Руководитель	73516,11	11027,41	84543,52
Бакалавр	17795,48	2669,32	20464,80

7.5.4.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$Z_{внеб} = k_{внеб}(Z_{осн} + Z_{доп}) \quad (20)$$

Где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды принимается равным 0,271.

На 2021 г. в соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 N 212-ФЗ (ред. от 19.12.2016, с изм. от 31.10.2019) "О страховых взносах в Пенсионный фонд Российской Федерации, Фонд социального страхования

Российской Федерации, Федеральный фонд обязательного медицинского страхования" установлен размер страховых взносов равный 30 %. На основании 1 ст.58 закона №212-ФЗ для учреждений, осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2021 году, вводится пониженная ставка – 27,1 %.

Таблица 31 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.			Дополнительная заработная плата		
	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
Руководитель проекта	73516,11			11027,41		
Бакалавр	17795,48			2669,32		
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,271					
Итого:	28457,25					

7.5.4.5 Накладные расходы

Накладные расходы включают в себя прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие разделы расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, размножение материалов и т.д. Их величина вычисляется по следующей формуле [34]:

$$Z_{\text{накл}} = k_{\text{нр}}(\text{сумма статей } 1\div 5) \quad (21)$$

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

Величину коэффициента накладных расходов можно принять равным 16%.

7.5.4.6 Формирование бюджета затрат научно – исследовательского проект

Расчитанная величина затрат научно-исследовательской работы (темы) является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции. Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 32.

Таблица 32 – Расчет бюджета затрат НИИ

Наименование статьи	Сумма, руб.			Примечани е
	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	
1 Материальные затраты НИИ (Сырье)	1889,36	1686,865	1689,92	
2 Затраты на специальное оборудование для научных(экспериментальны х) работ	177110			
3 Затраты по основной заработной плате исполнителей работы	91311,6			

4 Затрат по дополнительной заработной плате исполнителей темы	13696,7			
5 Отчисления во внебюджетные фонды	28457,25			
6 Накладные расходы	49994,38	49985,08	49987,35	16 % от суммы ст. 1-5
7 Бюджет затрат НТИ	360569,9 3	360560,5 4	360562,2 4	Сумма ст. 1-6

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

Определение эффективности осуществляется на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его определение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности. Интегральный финансовый показатель разработки определяется по формуле:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп } i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} \quad (22)$$

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

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

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно – исследовательского проекта.

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп } 1} = \frac{360569,93}{360569,93} = 1$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп } 2} = \frac{360560,54}{360569,93} = 0,999$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп 2}} = \frac{360562,24}{360569,93} = 0,999$$

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить по формуле [34]:

$$I_{pi} = \sum a_i b_i, \quad (23)$$

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

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

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

n – число параметров сравнения

Таблица 33 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

	Весовой коэффициент параметра	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,1	5	5	4
2. Удобствов эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	4	5	4
3. Безопасность	0,15	4	5	5
4. Энергосбережение	0,25	4	4	4
5. Надежность	0,2	5	4	5
6. Материалоемкость	0,15	4	4	5

ИТОГО	1	4,3	4,4	4,5
-------	---	-----	-----	-----

$$I_{p-исп1} = 0,1 * 5 + 0,15 * 4 + 0,15 * 4 + 0,25 * 4 + 0,2 * 5 + 0,15 * 4 = 4,3$$

$$I_{p-исп2} = 0,1 * 5 + 0,15 * 5 + 0,15 * 5 + 0,25 * 4 + 0,2 * 4 + 0,15 * 4 = 4,4$$

$$I_{p-исп3} = 0,1 * 4 + 0,15 * 4 + 0,15 * 5 + 0,25 * 4 + 0,2 * 5 + 0,15 * 5 = 4,5$$

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп1} = \frac{I_{p-исп1}}{I_{финр}^{исп1}} \quad (24)$$

$$I_{исп2} = \frac{I_{p-исп2}}{I_{финр}^{исп2}} \quad (25)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволяет определить сравнительную эффективность проекта (таблица 33) и выбрать наиболее эффективный вариант их представленных. Сравнительная эффективность проекта ($\mathcal{E}_{ср}$):

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{исп1}}{I_{исп2}} \quad (26)$$

Интегральный показатель эффективности разработки и аналога определяется исходя из интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^{исп1} = \frac{I_m^{исп1}}{I_{\phi}^p} = \frac{4,3}{1} = 4,3$$

$$I_{финр}^{исп2} = \frac{I_m^{исп2}}{I_{\phi}^{a1}} = \frac{4,4}{0,999} = 4,404$$

$$I_{финр}^{исп3} = \frac{I_m^{исп3}}{I_{\phi}^{a2}} = \frac{4,5}{0,999} = 4,504$$

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

Сравнительная эффективность проекта:

$$Э_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^{\text{исп2}}}{I_{\text{финр}}^{\text{исп1}}} = \frac{4,404}{4,3} = 1,024$$

$$Э_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^{\text{исп3}}}{I_{\text{финр}}^{\text{исп1}}} = \frac{4,504}{4,3} = 1,047$$

где $Э_{\text{ср}}$ – сравнительная эффективность проекта;

$I_{\text{тэ}}^{\text{исп1}}$ – интегральный показатель исп. 1;

$I_{\text{тэ}}^{\text{исп2,3}}$ – интегральный технико-экономический показатель исп. 2 и 3.

Таблица 34 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	0,999	0,999
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,3	4,4	4,5
3	Интегральный показатель эффективности	4,3	4,403	4,503
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	1,024	1,047

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволило понять, что наиболее эффективным вариантом решения поставленной в бакалаврской работе технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является проект исп. 3.

8 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

ВВЕДЕНИЕ

Требования к дизельному топливу постоянно ужесточаются. Это связано с повышением качества, продуктивности работы двигателей и сохранением экологии. Одним из основных соединений, оказывающих негативное влияние на окружающую среду, являются сернистые соединения. Они вызывают коррозию металлических частей, отравляют катализаторы в процессе облагораживания топлива, вызывают раздражение слизистых оболочек дыхательных путей и образование кислотных дождей.

Самым крупнотоннажным процессом, направленным на снижение содержания серы в дизельном топливе, на нефтеперерабатывающем заводе является процесс гидроочистки (ГО) [5].

Но проблема этого процесса заключается в его несовременности в отличие от разрабатываемого процесса окислительного обессеривания. Данная альтернатива позволяет удалить тугоплавкие ароматические сернистые соединения, использует более мягкие условия процесса, требует меньших эксплуатационных и капитальных затрат и не принуждает к использованию дорогостоящих катализаторов.

Предлагается проводить процесс обессеривания с использованием в качестве окислителя кислород воздуха, более экономичный и эффективный вариант процесса, для того чтобы увеличить глубину десульфуризации (и деазотирования), что позволит улучшить свойства дизельного топлива, уменьшить потери в процессе разделения жидких фаз и значительно сократить затраты на проведение технологического процесса.

8.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

В данном разделе рассмотрены специальные правовые нормы трудового законодательства и их особенности, применимые к условиям научно – исследовательского проекта по исследованию процесса окислительного

обессеривания в присутствии катализаторов на различных носителях и адсорбции на различных сорбентах.

8.1.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства.

В соответствии с ТК РФ от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 01.04.2019) работник 129 аудитории, 2 корпуса ТПУ имеет право на:

- предоставление ему работы, обусловленной трудовым договором;
- рабочее место, соответствующее государственным нормативным требованиям охраны труда и условиям, предусмотренным коллективным договором;
- своевременную и в полном объеме выплату заработной платы в соответствии со своей квалификацией, сложностью труда, количеством и качеством выполненной работы;
- отдых, обеспечиваемый установлением нормальной продолжительности рабочего времени, сокращенного рабочего времени для отдельных профессий и категорий работников, предоставлением еженедельных выходных дней, нерабочих праздничных дней, оплачиваемых ежегодных отпусков;
- полную достоверную информацию об условиях труда и требованиях охраны труда на рабочем месте, включая реализацию прав, предоставленных законодательством о специальной оценке условий труда;
- подготовку и дополнительное профессиональное образование в порядке, установленном настоящим Кодексом, иными федеральными законами;
- защиту своих трудовых прав, свобод и законных интересов всеми не запрещенными законом способами;

- возмещение вреда, причиненного ему в связи с исполнением трудовых обязанностей, и компенсацию морального вреда в порядке, установленном настоящим Кодексом, иными федеральными законами;
- обязательное социальное страхование в случаях, предусмотренных федеральными законами.

8.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны

Рабочее место в аудитории 129, 2 корпуса ТПУ должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.032-78:

- Рабочее место для выполнения работ сидя организуют при легкой работе, не требующей свободного передвижения работающего, а также при работе средней тяжести в случаях, обусловленных особенностями технологического процесса;
- Конструкция рабочего места и взаимное расположение всех его элементов (сиденье, органы управления, средства отображения информации и т.д.) должны соответствовать антропометрическим, физиологическим и психологическим требованиям, а также характеру работы;
- Рабочее место должно быть организовано в соответствии с требованиями стандартов, технических условий и (или) методических указаний по безопасности труда.

Рабочее место сотрудника аудитории 129, 2 корпуса ТПУ соответствует требованиям [36].

8.2 Производственная безопасность

Разрабатываемый процесс окисления подразумевает использование лабораторного оборудования, компрессорной установки. С точки зрения социальной ответственности целесообразно рассмотреть вредные и опасные

факторы, которые могут возникать при разработке эксперимента, а также требования по организации рабочего места.

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

Для выбора факторов использовался ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация» [37]. Перечень опасных и вредных факторов, характерных для проектируемой производственной среды представлен в виде таблицы 35:

Таблица 35 – Опасные и вредные факторы при выполнении работ по разработке

Источник фактора, наименование вида работ	Факторы (по ГОСТ 12.0.003-2015)		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
1) Исследование и расчет процесса окислительного обессеривания	1. Недостаточная освещенность рабочей зоны;	4. Поражение электрическим током;	СанПиН 2.2.1/2.1.1.127-8-03
2) Работа со спектросканом S	2. Повышенный уровень шума на рабочем месте;	5. Пожаровзрывоопасность;	СанПиН 2.2.2.542-96
	3. Неудовлетворительный микроклимат;	6. Утечка токсичных и вредных веществ в атмосферу	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 СП 52.13330.2011
		7. Термическая опасность	СанПиН 2.2.4.548-96
			СН 2.2.4/2.1.8.562-96

			ГОСТ 30494-2011 ГН 2.2.5.1313-03
--	--	--	-------------------------------------

8.2.2 Разработка мероприятий по снижению воздействия вредных и опасных факторов

При разработке окислительного обессеривания в аудитории 129, 2 корпуса ТПУ, основным источником потенциально вредных и опасных производственных факторов (ОВПФ) является утечка токсичных и вредных веществ в атмосферу.

Недостаточная освещенность рабочей зоны

В аудитории 129, 2 корпуса ТПУ применяется естественное и искусственное освещение.

Выбор освещенности производится в соответствии со СНИП 23-05-95. По санитарным нормам освещенность должна быть 300 лк, при этом используются люминесцентные лампы типа ЛБУ. [38].

По функциональному назначению искусственное освещение подразделяется на рабочее, дежурное и аварийное.

Рабочее оборудование оснащено взрывозащитными светильниками типа НОБ-300.

Искусственное освещение в помещениях для эксплуатации ПЭВМ должно осуществляться системой общего равномерного освещения. Освещенность на поверхности стола в зоне размещения рабочего документа должна составлять 300 - 500 лк. Освещенность поверхности экрана не должна быть более 300 лк. Показатель ослепленности для источников общего

искусственного освещения в производственных помещениях не должен быть больше 20. Яркость лампы общего освещения в зоне углов излучения от 50 до 90 градусов с вертикалью в продольной и поперечной плоскостях должна составлять не более 200 кд/м², защитный угол светильников должен быть не менее 40 градусов. Светильники местного освещения должны иметь не просвечивающий отражатель с защитным углом не менее 40 градусов.

Согласно [38] освещенность в аудитории 129 2 корпуса ТПУ соответствует допустимым нормам.

Повышенный уровень шума на рабочем месте

При работе с компрессором в аудитории 129, 2 корпуса ТПУ характер шума – широкополосный с непрерывным спектром более 1 октавы.

Таблица 36 – Предельно допустимые уровни звукового давления, уровни звука и эквивалентные уровни звука для основных наиболее типичных видов трудовой деятельности и рабочих мест [39]

№ пп.	Вид трудовой деятельности, рабочее место	Уровни звукового давления, дБ, в октавных полосах со среднегеометрическими частотами, Гц										Уровни звука и эквивалентные уровни звука (дБА)
		31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	Высококвалифицированная работа, требующая сосредоточенности, административно-управленческая деятельность, измерительные и аналитические работы в лаборатории; рабочие места в помещениях	93	79	70	68	58	55	52	52	49	60	

цехового управленческого аппарата, в рабочих комнатах конторских помещений, в лабораториях											
---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Нормативный эквивалентный уровень звука установлен равным 80 дБ согласно СанПиН 2.2.4.3359-16. Предел слухового восприятия человека составляет 140 дБ; уровень интенсивности в 150 дБ не переносим для человека; 180 дБ вызывает усталость металла. Снижение шума достигается следующими методами:

- уменьшение шума и вибрации в источнике их образований;
- изоляция источников шума и вибрации средствами звуко- и виброизоляции, звуко- и вибропоглощения; архитектурно-планировочные решения, предусматривающие рациональное размещение оборудования, машин и механизмов;
- применение средств индивидуальной защиты согласно техническому регламенту о безопасности средств индивидуальной защиты.

Согласно [39] уровень шума в аудитории 129, 2 корпуса ТПУ не более 80 дБА и соответствует нормам.

Отклонение показателей микроклимата в помещении

Аудитория 129, 2 корпуса ТПУ является помещением IIa категории. Допустимые величины интенсивности теплового облучения работающих на рабочих местах от производственных источников, нагретых до темного свечения (материалов, изделий и др.) [40].

Таблица 37 – Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Период года	Катег. работ по уровню энергозатрат	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относ. влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	IIa	19-21	18-22	40-60	0,2
Теплый	IIa	20-22	19-23	40-60	0,2

Метеорологические условия производственной среды регламентируются санитарными нормами промышленных предприятий СанПиН 2.2.4.548-96. Химическая лаборатория относится к категории IIa. Широко применяется система кондиционирования для поддержания нормальных условий труда в помещениях лаборатории (нормальной температуры, влажности и т.п.). Вентиляция в здании приточно-вытяжного типа. Для разбавления вредных паров веществ до допустимого значения ПДК используется приток воздуха. Также по требованию производства есть аварийная вентиляция, включение которой предусмотрено автоматически. Метеоусловия зависят от физического состояния воздушной среды и характеризуются основными метеорологическими элементами: температурой, влажностью и скоростью движения воздуха, а также тепловым излучением нагретых поверхностей оборудования и обрабатываемых материалов. В аудитории проводится ежедневная влажная уборка и систематическое проветривание после каждого часа работы на ЭВМ.

Согласно [40] микроклимат аудитории 129, 2 корпуса ТПУ соответствует допустимым нормам.

Электробезопасность

Для предотвращения поражения электрическим током, где размещаются рабочее место с ЭВМ в аудитории 129, 2 корпуса ТПУ, оборудование

оснащено защитным заземлением, занулением. По опасности поражения электрическим током помещение 129, 2 корпуса ТПУ относится к первому классу – помещения без повышенной опасности (сухое, хорошо отапливаемое, помещение с токонепроводящими полами, с температурой 18-20°, с влажностью 40-50%).

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

Важную роль в обеспечении безопасности персонала имеют защитные средства и предохранительные приспособления, к которым относятся: шланги изолирующие; клешни изолирующие и электроизмерительные; указатели напряжения; изолирующие накладки, колпаки и клещи; слесарно-монтажный инструмент с изолированными рукоятками; временные ограждения; предупредительные плакаты и знаки безопасности; диэлектрические перчатки, боты, галоши, каски, очки в соответствии с техническим регламентом № 1213.

Пожарная безопасность

Лаборатория кафедры топлива относится к невзрывоопасным по степени пожароопасности – к категориям «А» – производства, связанные с обращением с легковоспламеняющимися жидкостями, а также обработкой негорючего материала согласно [41].

Повышенная пожарная опасность объектов нефтяной промышленности определена такими факторами, как:

- наличие нефтяных паров в воздушной среде производственных помещений и технологических площадок;

- высокая температура и давление нефтепродуктов;
- наличие электроэнергии в электрооборудовании и электроприборах.

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

Средства пожаротушения должны содержаться всегда в исправном и чистом состоянии, они не могут использоваться для других целей, не связанных с ликвидацией пожара. Первичные средства пожаротушения следует размещать вблизи мест наиболее вероятного их применения (на виду) с обеспечением к ним доступа. При этом целесообразно:

- огнетушители размещать не выше 1,5 м от пола;
- огнетушители устанавливать на подвесном кронштейне так, чтобы инструкции и пиктограммы были обращены наружу и хорошо видны.

Устанавливаемые огнетушители должны быть защищены от:

- возможных повреждений при аварии;
- прямых солнечных лучей;
- повышенной влажности;
- агрессивной среды.

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

Утечка токсичных и вредных веществ в атмосферу

Для того чтобы характеризовать вредность различных видов загрязнений воздуха используют значения предельно-допустимой концентрации. Принята следующая трактовка ПДК: ПДК — это такая концентрация, которая при восьмичасовом рабочем дне не вызывает изменений в организме человека в течение всей жизни. Класс опасности

вещества определяется по таблице ПДК по ГН 2.2.5.1313-03 [42]. Перечень веществ, используемых в лаборатории, представлен в таблице 38.

Таблица 38 – Перечень вредных веществ, выделяемых в воздух рабочей зоны [43]

Наименование вещества	ПДК паров в воздухе рабочей зоны, мг/м3, ГОСТ 12.1.005- 88	Класс опасности ГОСТ 12.1.007- 76	Воздействие на человека и окружающую среду
Топливо дизельное	300	4	Токсичное влияние. Раздражает слизистую оболочку и кожу, вызывает тяжелое отравление. В случае отравления, вызванном вдыханием небольших концентраций паров топлива, наблюдаются симптомы, похожие на алкогольную интоксикацию: психическое возбуждение, эйфория, головокружение, тошнота, слабость, рвота, покраснение кожных покровов, учащение пульса. В тяжелых случаях могут наблюдаться галлюцинации, обморочные состояния, судороги, повышенная температура.
Сероводород	10	2	Токсичное влияние; неприятный запах; опасность сероводородного заражения нефтезагрязненных почв с избыточным увлажнением; деградация растительного покрова; гибель неустойчивых видов растений
Гексан	300	4	Токсичен. Вызывает раздражение кожи. Предполагается, что данное

			вещество может отрицательно повлиять на способность к деторождению. Может вызывать сонливость и головокружение. Может быть смертельным при 94 проглатывании и попадании в дыхательные пути.
Бензол	0,3	2	При попадании в организм вызывает хроническую интоксикацию, раздражение нервной системы, глубокие изменения костного мозга и крови [39].
Едкий натр	0,5	2	Обладает резко выраженным раздражающим действием. При попадании на кожу вызывает химические ожоги, а при длительном воздействии может вызвать язвы и экзему. Сильно действует на слизистые оболочки. Попадание едкого натра в глаза представляет опасность. При проглатывании возможны тяжелые ожоги ротовой полости, гортани, пищевода и желудка по информационной карте
Оксид углерода	20	4	Токсичен, вызывает головную боль, головокружение, отмечается шум в ушах, одышка, учащенное сердцебиение, мерцание перед глазами, покраснение лица, общая слабость, иногда рвота, в тяжелых случаях судороги, потеря сознания, 95 кома. Блокирует процессы транспортировки кислорода.

Диоксид серы	10	3	Очень токсичен. При отравлении появляется насморк, кашель, охриплость, сильное першение в горле. При вдыхании более высокой концентрации вызывает удушье, расстройство речи, затруднение глотания, рвота, возможен отек легких.
--------------	----	---	---

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 [44].

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

8.3 Экологическая безопасность

В данном подразделе рассматривается характер воздействия проектируемого решения на окружающую среду. Выявляются

предполагаемые источники загрязнения окружающей среды, возникающие в результате реализации предлагаемых в ВКР решений [45].

8.3.1 Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду

Автомобильные двигатели с выхлопными газами выделяют большое количество вредных веществ в атмосферу. Токсичные выбросы автомобилей включают: окись углерода (CO), оксиды азота (NOX), углеводороды (C_xH_y), сажу (C), альдегиды (RCHO), диоксид серы (SO₂) и бензапирен (БП) [46].

Токсичные вещества влияют на растительность. Вредные вещества действуют непосредственно на зеленые части растений, разрушая хлорофилл и структуру клеток, проникая через почву в корневую систему и действуя через нее на все растение. Загрязняющие газообразные вещества в той или иной степени влияют на состояние растительности. Некоторые повреждения листьев и побегов, такие как угарный газ, другие вызывают гибель растений, таких как двуокись серы, которая в первую очередь поражает сосны (сосна, ель, пихта и кедр).

В результате воздействия высокотоксичных загрязнителей на растения отмечается замедление их роста, образование некроза на концах листьев, выход из строя органов ассимиляции. Увеличение поверхности поврежденных листьев может привести к снижению расхода влаги из почвы и общей ее переувлажненности, что скажется на среде обитания живых организмов.

8.3.2 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду

На атмосферу могут оказывать вредное воздействие выбросы вредных веществ, появляющиеся при выполнении экспериментальной работы, через вентиляционную систему. Также в атмосферу могут проникать выбросы через фланцевые соединения, неплотности аппаратов, уплотнения и т.д. [47]

Для соблюдения ПДК по ГН 2.2.5.1313-03 вредных веществ в атмосферном воздухе устанавливают предельно допустимый выброс (ПДВ), если реальные выбросы превышают ПДВ, то необходимо в системе выброса использовать аппараты для очистки газов: абсорбционные, хемосорбционные и нейтрализаторы. С целью охраны воздушного бассейна все работы должны проводиться в вытяжном шкафу при включенной вентиляции и обеспечении герметичности тары и установки.

Вредное воздействие на гидросферу может оказывать химическое загрязнение водотоков в результате удаления неорганических и органических отходов в хозяйственно-бытовую канализацию. Объем образующихся сточных вод и степень их загрязненности определяются технологическим процессом. При авариях, ремонте аппаратов, оборудования и трубопроводов категорически запрещается сброс в канализацию нефтяных и химических продуктов, не являющихся сточными водами. Сточные воды, сбрасываемые в сети канализации, не должны содержать вещества, вызывающие коррозию материала труб или их засорение, или обрастание.

Также на литосферу оказывает влияние нефтяное загрязнение почв, оно относится к числу наиболее опасных, поскольку оно принципиально изменяет свойства почв. Нефть обволакивает почвенные частицы, в результате почва не смачивается водой, гибнет микрофлора, растения не получают должного питания. Частицы почвы слипаются, а сама нефть постепенно переходит в иное состояние, ее фракции становятся более окисленными, затвердевают, и при высоких уровнях загрязнения почва напоминает асфальтоподобную массу.

Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов имеет огромное экономическое и социальное значение. Соблюдение всех правил безопасного ведения процесса в лаборатории позволяет избежать несчастных случаев и тяжелых последствий. Твердые отходы собираются в специальные сборники и увозятся для уничтожения.

8.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

8.4.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований и обоснование мероприятий по предотвращению ЧС

Согласно ГОСТ Р 22.0.02-94 ЧС — это обстановка на определенной территории или акватории, сложившаяся в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы, стихийного или иного бедствия, которые могут повлечь или повлекли за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей или окружающей природной среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей [48].

Возможные чрезвычайные ситуации, которые может инициировать объект исследования:

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

Наиболее типичной и опасной является ЧС техногенного характера. Самый вероятный тип ЧС, который может произойти в лаборатории – разлив и возгорание моторного топлива при соприкосновении с огнем или реагентами для самовоспламенения.

8.4.2 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть при проведении исследований и обоснование мероприятий по предотвращению ЧС

При проведении исследований наиболее вероятной ЧС является возникновение пожара в помещении 129, 2 корпуса ТПУ. Пожарная безопасность должна обеспечиваться системами предотвращения пожара и

противопожарной защиты, в том числе организационно-техническими мероприятиями.

Под пожарной профилактикой понимается обучение пожарной технике безопасности и комплекс мероприятий, направленных на предупреждение пожаров.

Пожарная безопасность обеспечивается комплексом организационно-технических мероприятий, которые включают:

- организацию пожарной охраны, организацию ведомственных служб пожарной безопасности в соответствии с законодательством Союза ССР, союзных республик и решением местных Советов депутатов трудящихся;
- паспортизацию веществ, материалов, изделий, технологических процессов, зданий и сооружений объектов в части обеспечения пожарной безопасности;
- привлечение общественности к вопросам обеспечения пожарной безопасности;
- организацию обучения работающих правилам пожарной безопасности на производстве, а населения - в порядке, установленном правилами пожарной безопасности соответствующих объектов пребывания людей и др.

Согласно ФЗ-123, НПБ 104-03 «Проектирование систем оповещения людей о пожаре в зданиях и сооружениях» оповещение о возникновении пожара в каждом помещении должно осуществляться:

- подачей звуковых и (или) световых сигналов во все помещения здания с постоянным или временным пребыванием людей;
- трансляцией текстов о необходимости эвакуации, путях эвакуации, направлении движения и других действиях, направленных на обеспечение безопасности людей;

- трансляцией специально разработанных текстов, направленных на предотвращение паники и других явлений, усложняющих эвакуацию;
- размещением эвакуационных знаков безопасности (далее указателей) на путях эвакуации;
- включением эвакуационных знаков безопасности;
- связью пожарного поста-диспетчерской с зонами пожарного оповещения.

Аудитория 129, 2 корпуса ТПУ оснащена первичными средствами пожаротушения: огнетушителями ОУ-3 1шт., ОП-3, 1шт. (предназначены для тушения любых материалов, предметов и веществ, применяется для тушения ПК и оргтехники, класс пожаров А, Е.).

Согласно НПБ 105-03 помещение, предназначенное для проектирования и использования результатов проекта, относится к типу П-2а.

Таблица 39 – Категории помещений по пожарной опасности

Категория помещения	Характеристика веществ и материалов, находящихся (обращающихся) в помещении
П-2а	Зоны, расположенные в помещениях, в которых обращаются твердые горючие вещества в количестве, при котором удельная пожарная нагрузка составляет не менее 1 мегаджоуля на квадратный метр.

Во 2 корпусе ТПУ имеется пожарная автоматика, сигнализация. В случае возникновения загорания необходимо отключить электронагревательные приборы, вентиляцию, убрать огнеопасные вещества в безопасное место, одновременно, по возможности ликвидировать очаг. Все работники лаборатории должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты: противогазы, респираторы, маски, изолирующая защитная одежда, аптечка, перчатки, в соответствии с техническим регламентом № 1213. При необходимости персонал эвакуируется в безопасное место [48].

Заключение

В данном разделе были подробно разобраны правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности сотрудников для проектирования оптимально комфортной рабочей зоны. Произведен анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в результате работы над исследованием окислительного обессеривания. Также было показано, как предотвратить возникновение опасных факторов и теоретически возможных чрезвычайных ситуаций.

Практическая значимость полученных нами данных заключается в исследовании вредных и опасных факторов с которыми могут столкнуться работники, а также меры по предотвращению чрезвычайных ситуаций, которые могут возникнуть при проведении данного исследования или при его применении на производстве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были исследованы технологии сероочистки серосодержащих соединений ДТ, выполнен сравнительный анализ эффективности существующих методов. Гидроочистка является единственным промышленным процессом, применяемым в достаточной мере для обработки качества нефти, достигая 95,3 - 97 % степени очистки. Но остальные же методы, имеющие по большей степени не меньше достоинств, но не реализованные в производстве достигают степени конверсии: окислительная СО пероксидом водорода, кислородом и озоном в пределах 90 - 98 % степени очистки, алкилирование в пределах 99,7 %, экстракция от 40 до 90 %, осаждение от 20 до 90 %, селективная адсорбция от 70 до 86 %, окисление с последующей экстракцией ионными жидкостями до 98 – 99 %.

Прогрессирующим методом сероочистки является окисление кислородом воздуха в углеводородных средах в присутствии металлокомплексных катализаторов, получающих все большее распространение в химических исследованиях, органическом синтезе и др. Этот метод выигрывает среди остальных альтернатив в виду достижения большей степени удаления серы, доступности и безопасности реагентов, отсутствие двухфазной водяно-масляной системы, простоте оборудования и с точки зрения экологической чистоты.

Была разработана методика каталитического окислительного обессеривания дизельной фракции кислородом воздуха как в присутствии активаторов, так и в отсутствие их. Выполнены экспериментальные исследования последующей адсорбционной очистки окисленных образцов и также составлены методики процесса адсорбции. Были рассчитаны степени конверсии общей серы по каждой методике.

Показаны отличия в использовании различных сорбентов и также в зависимости от геометрических размеров их гранул.

Максимальная степень обессеривания наблюдается для исходного образца №3, использующего мелкие гранулы силикагеля в качестве адсорбции и составляет 46 %.

Экспериментально выяснено, что конверсия серы при совмещении процесса адсорбции с окислительным обессериванием гораздо выше, чем при проведении адсорбции и окислительного обессеривания по отдельности, что подтверждает эффективность совмещения процессов.

Предложена технологическая схема процесса окислительного обессеривания, выполнен технологический расчет колонны осушки, предназначенной для выделения целевого продукта.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Е. В. Климова Образование вредных веществ в выбросах судовых дизелей в процессе горения топливовоздушной смеси/ Е. В. Климова // Вестник АГТУ. – 2011. - №2. – С. 98-99
2. ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия (с Поправкой). Межгосударственный стандарт. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200108413>
3. Пат. 2680145 МПК⁵¹ C10G 32/00, C10G 27/04, C10G 29/16. Способ каталитического фотоокисления серосодержащих органических веществ / О. С. Андриенко, Н. С. Коботаева, Е. В. Маракина, В. И. Сачков, Т. С. Скороходова, Е. В. Обходская.; заявитель и патентообладатель Фед. гос-е автоном. Образ. уч-е ВО «Национальный исследовательский Томский Государственный Университет». – N 2018121780/ 04; заяв. 15.06.2018; опубл. 18.02.2019, бюл. №5. -1с.
4. Пат. 2680145 МПК⁵¹ C10G 45/08, B01J 23/882, B01J 31/22 B01J 31/40. Способ гидроочистки дизельного топлива / О. В. Климов, С.В. Бундукова, П. П., Дик, Д. Д. Уваркина, В. Ю., Перейма, М. О. Казаков, А. С., Носков.; заявитель и патентообладатель АО «Газпромнефть – Омский НПЗ». – N 2016134374/ 04; заяв. 22.08.2016; опубл. 09.06.2017, бюл. №16. -1с.
5. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов/ С.А. Ахметов - Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
6. Gutierrez J., Fuentes G. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al₂O₃-H₂O₂ system: The effect of system parameters on catalytic activity// Applied Catalysis A: General. – 2008. – V. 334. – P. 366-373.
7. Лapidус А. Л., Голубева И. А., Жагфаров Ф. Г. Газохимия. Часть 1. Первичная переработка углеводородных газов. – М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2004. – 242 с.

8. Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Осипов Л.Н., Каминский Э.Ф.// Химия и технология топлив и масел. 2001. №1. С. 10-13
9. Пат. 2219999 РФ. Способ гидроочистки углеводородных фракций и катализатор гидроочистки углеводородных фракций // Садриева Ф.М., Зиятдинов А.Ш., Ламберов А.А., Милославский Г.Ю., Ильин С.Г., Романова Р.Г., Мальцев Л.В.
10. Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // Catalysis Today. 2003. Vol. 86. No 1-4. PP. 211–263.
11. Alkylation Performance of Thiophene and Its Derivatives during Olefinic Alkylation of Thiophenic Sulfur in Gasoline // ZHANG Zekai, JIANG Huic, LIU, Shenglina WANG, Qingxiaa, XU, Longyaa. – 2006 г.
12. Babich I.V. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review/ I.V. Babich, J.A. Moulijn – Fuel – 2003 – v. 82 – № 6 – p. 607—631.
13. Wan Mokhtar W., Abu Bakar W. Rusmidah A. Deep desulfurization of model diesel by extraction with N, N-dimethylformamide: Optimization by Box–Behnken design// Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2014. – V.35.P.314–319.
14. Гайле А.А. Селективные растворители. Разделение и очистка углеводородсодержащего сырья/ А.А. Гайле, В.Е. Сомов, Г. Д. Залищевский – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2008. – 736с.
15. Гайле А.А. Альтернативные негидрогенизационные методы повышения качества дизельного топлива: монография // СПб.: СПбГТИ(ТУ).2009. С. 112.
16. Solvent extraction of oxidized diesel fuel: Phase equilibrium // Sana I.Hassan, Omar I.Sif, El-Din, Sahar M.Tawfik, Dina M., Abd El-Aty. – 2013 г.
17. Байманова А.Е. Серосодержащие соединения нефти и основные методы очистки нефти и нефтяных фракций от них: учебное пособие/ А.Е. Байманова, Г.Ж. Жакупова, Актобе, 2010. – 36 с

18. J.L. García-Gutiérrez, I.P. Lozano, F. Hernández-Pérez, G.L. Laredo, F. Jiménez-Cruz R & D in oxidative desulfurization of fuels technologies: from chemistry to patents *Recent Pat Chem Eng*, 5. – 2012. – pp. 174-196
19. Abdullah W.N.W. Oxidative desulfurization of commercial diesel catalyzed by tert-butyl hydroperoxide polymolybdate on alumina: optimization by BoxBehnken design / W.N.W. Abdullah [et al.] // *Clean Technologies and Environmental Policy*. – 2015. – Vol. 17. – № 2. – P. 433-441.
20. K. Yazu, M. Makino, K. Ukegawa // Oxidative desulfurization of diesel oil with hydrogen peroxide in the presence of acid catalyst in diesel oil/acetic acid biphasic system *Chemistry Letters*, 33 (10). – 2004. – pp. 1306-1307
21. A. Amir, H.C. William Desulfurization of organic sulfur compounds by selective oxidation. 1. Regenerable and nonregenerable oxygen carriers *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 17 (2). – 1978.
22. E.O. Kevin, K.K. Duk, W. Taixing, J.C. William, P.M. Stephen The degradation of MTBE–BTEX mixtures by gamma radiolysis. A kinetic modeling study *Radiation Physics and Chemistry*, 65 (2002), pp. 343-347
23. S.B. Mortazavi, A. Sabzali, A. Rezaee Sequence-Fenton reaction for decreasing phenol formation during benzene chemical conversion in aqueous solutions *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2 (2) (2005), pp. 62-71
24. Ozonolysis mechanism of heterocyclic organic sulfides: A computational study // Hanlu Wang, Rujin Zhou, Minjie Jiang, Zhigeng Lin, Yiqiang Deng. – 2016 г.
25. Deep oxidative desulfurization of diesel fuels using homogeneous and SBA-15-supported peroxophosphotungstate catalysts // Diana Julião, Fátima Mirante, Susana O.Ribeiro, Ana C.Gomes. – 2019 г.
26. Khare GP Engelbert DR.Cass BW. US Patent 5,914,292.
27. Khare GP Engelbert DR.Cass BW. US Patent 6,056,871.

28. Mechanism study and determination kinetic of catalytic oxidation of mercaptans in Merox process // Kazem Motahari PhD, Mohammad Abdollahi-Moghaddam, AliRashidi. – 2020 г.

29. Пат. 2381257 МПК⁵¹ C10G 45/02, C10G 45/08. Способ демеркаптанизации керосиновых фракций / О. В. Дуров, Н. В. Гаврилов, Г. Г. Васильев, Р. В. Рыков, Е. М. Бушуева, В. А. Овсянников, В. П. Енгулатова, Н. В. Карпов; заявитель и патентообладатель ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез». – N 2008130561/ 04; заяв. 23.07.2008; опубл. 10.02.2010, бюл. №4. -1с.

30. Polyoxomolybdate based ionic-liquids as active catalysts for oxidative desulfurization of simulated diesel // Fatima Mirantea, Neide Gomesb, Marta C. Corvoc, Sandra Gagob, Salete S. Balulaa. – 2019 г.

31. S. Ribeiro, A.D.S. Barbosa, A.C. Gomes, M. Pillinger, I.S. Gonçalves, L. Cunha-Silva, S.S. Balula Catalytic oxidative desulfurization systems based on Keggin phosphotungstate and metal-organic framework MIL-101 Fuel Process. Technol., 116. – 2013. – p. 350

32. L.S. Nogueira, S. Ribeiro, C.M. Granadeiro, E. Pereira, G. Feio, L. Cunha-Silva, S.S. Balula Novel polyoxometalate silica nano-sized spheres: efficient catalysts for olefin oxidation and the deep desulfurization process Dalton Trans., 43. – 2014. – p. 9518

33. ГОСТ 6217-74 Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. – Взамен ГОСТ 6217-52; введ. 01.01.79. - М.: Изд-во стандартов, 1980.

34. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / Н.А. Гаврикова, Л.Р. Тухватулина, И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.В. Шаповалова / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 73 с

35. Салыгин В.И. Анализ перспектив потребления дизельного топлива в странах, в которые осуществляется поставка нефтепродуктов через порты

черноморского и балтийского бассейнов [Электронный ресурс] // Экономические науки. – Режим доступа: <https://mgimo.ru/upload/iblock/efc/efc3835feec7864e1dde96a6af6509d0.pdf>

36. ГОСТ 12.2.032-78. Межгосударственный стандарт система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ сидя. Введ. 01.01.79.

37. ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация». Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Взамен ГОСТ 12.0.003-74. Введ. 01.03.2017.

38. СП 52.13330.2011. Свод правил «Естественное и искусственное освещение».

39. Шум. Общие требования безопасности. – введ. 01.07.1984.– М.: Стандартиформ, 2008. – 13 с.

40. СанПиН 2.2.4.548-96. Физические факторы производственной среды. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. Санитарные правила и нормы.

41. Пожарная безопасность. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности N 123-ФЗ. 45. ГОСТ 12.2.007.0-75. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности (с Изменениями N 1,2,3,4). – М.: Стандартиформ, 2008. – 12 с.

42. ГОСТ 12.1.007 – 76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями N 1,2). – М.: Стандартиформ, 2007. – 7 с. стандартов, 2000. – 16 с

43. ГН 2.2.5. 1313-03. Федеральный закон Российской Федерации «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения №52-93 от 30 марта 1999 г. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

44. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением N1). – М.: Стандартиформ, 2008.– 50 с.

45. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем.- М:Химия. – 2002.- 608 с.

46. Кузьмина Р.И., Кожахина А.В., Иванова Ю.В., Ливенцев П.В.. Охрана окружающей среды в нефтепереработке. -Издательство Саранского университета, 2007.- 128 с.122

47. ГОСТ 17.1.3.05—82. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных и подземных вод от загрязнения нефтью и нефтепродуктами. – М.: Издательство стандартов, 2000. – 5 с.

48. ГОСТ Р 22.0.02 – 94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях (с Изменением N 1). – М.: Издательство.

Приложение А

1 Методика проведение процесса окисления в присутствии активаторов: щелочи и дистиллированной воды

Предварительно приготовили свежий раствор катализатора: 15 г гидроксида натрия отвесили в стакан, после чего добавили 8,6 г фталоцианина кобальта на сибуните, разбавили водой до 100 мл и перемешали при обычной температуре.

Первый образец ДФ в объеме 100 мл смешали в двугорлой колбе со 100 мл 15 % щелочным раствором фталоцианинов. Ввели нагрев с помощью водяной бани с термостатом до температуры 80 °С, при атмосферном давлении. Сжатый воздух из баллона также подавали через вентиль в первое отверстие колбы, выход избыточного кислорода осуществляется из второго отверстия. Эксперимент вели в течении 2-х часов, после чего реагирующие вещества охладили.

Отделили нижнюю фазу, содержащую щелочной раствор. Полученный образец, содержащий продукты окисления, адсорбировали, результат проанализировали на содержание общей серы.

2 Методика проведение процесса окисления в присутствии эмульсии с дистиллированной водой

Второй образец исходной дизельной фракции окисляли кислородом воздуха в присутствии катализатора – фталоцианина кобальта на сахаптинском цеолите.

Образец ДФ в объеме 100 мл предварительно смешали в течении 5 минут с 50 мл дистиллированной водой для получения эмульсии, добавили катализатор при соотношении сырье/катализатор 16/1 в двугорлой колбе на 1000 мл без перемешивания. Нагрев обеспечили с помощью водяной бани с

термостатом до 80 °С, при атмосферном давлении. Сжатый воздух из баллона подавали через вентиль в первое отверстие колбы так чтобы газ барботировал через весь объем раствора, выход избыточного кислорода осуществляется из второго отверстия. Эксперимент вели в течении 2-х часов, после чего реагирующие вещества охладили.

Продукты окисления также адсорбировали, оставшуюся смесь проанализировали на содержание общей серы.

3 Методика проведение процесса окисления в отсутствие активаторов

Третий образец ДФ в объеме 100 мл окисляли кислородом воздуха в присутствии катализатора – 5 г фталоцианина кобальта на КН-30 в барботажном режиме при 60 °С. Нагрев обеспечили с помощью водяной бани с термостатом, при атмосферном давлении. Сжатый воздух из баллона подавали через вентиль в первое отверстие колбы со скоростью потока, выход избыточного кислорода осуществляли из второго отверстия (рисунок А.1). Реакцию вели в течении 2-х часов, после чего реагирующие вещества охладили.

Продукты окисления также адсорбировали, оставшуюся смесь проанализировали на содержание общей серы.

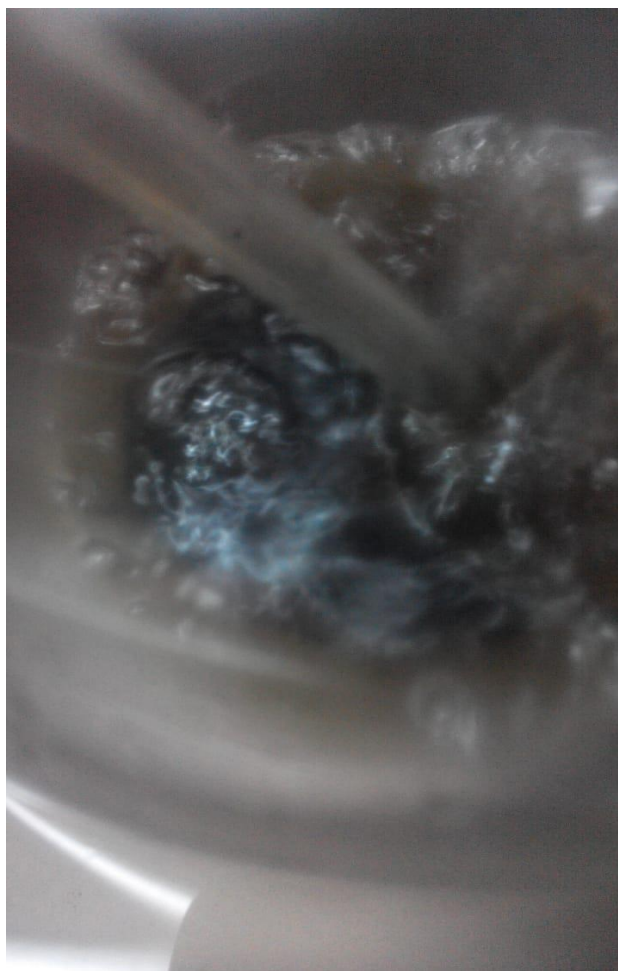


Рисунок А.1 – Процесс окисления дизельного топлива кислородом воздуха

4 Методика проведения адсорбции силикагелем окисленного первого образца

Силикагель предварительно высушивался при 110 °С в течение 2 часов в шкафу.

Окисленный первый образец ДФ и 50 мл прямогонной ДФ разделили на 2 пробы и провели адсорбцию с гранулами $\leq 0,35$ мм и гранулами 2,8 – 7 мм. Адсорбцию проводили при соотношении массы образца к массе сорбента 4:1 в течение 1,5 ч при перемешивании с оборотами мешалки – 800 об/мин (рисунки А.2 – А.5). После чего были получены следующие пробы:

Проба №1:

1 – 50 мл прямогон. ДФ + 10,2 г силикагель гранулы $\leq 0,35$ мм

- 2 – 50 мл прямогон. ДФ + 10,2 г силикагель гранулы 2,8-7,0 мм;
3 – 19 мл очищенная ДФ + 3,87 г силикагель гранулы $\leq 0,35$ мм;
4 – 19 мл очищенная ДФ + 3,87 г силикагель гранулы 2,8-7,0 мм.



Рисунок А.2 – Окисленный первый образец ДФ и прямогонный образец для адсорбции на различных гранулах силикагеля



Рисунок А.3 – Адсорбция окисленного первого образца на крупных гранулах



Рисунок А.4 – Адсорбция окисленного первого образца на мелких гранулах



Рисунок А.5 – Адсорбция прямоугольной ДФ на мелких и крупных гранулах силикагеля

После 1,5 ч адсорбции, адсорбированную смесь отфильтровали через бумажный беззольный фильтр и измерили содержание общей серы в конечных образцах (рисунок А.6). Остатки образца смывались с силикагеля гексаном.



Рисунок А.6 – Фильтрация продуктов адсорбции первого образца силикагелем

5 Методика проведения адсорбции силикагелем окисленного второго образца

Окисленный второй образец ДФ разделили на 2 пробы и провели адсорбцию с гранулами $\leq 0,35$ мм с добавлением воды и без нее. Адсорбцию вели при соотношении массы образца к массе сорбента 4:1, масса образца к массе воды 2:1 в течение 1,0 ч при перемешивании с оборотами мешалки – 1000 об/мин (рисунки А.7 – А.8). После чего были получены следующие пробы:

Проба № 2:

1 – 30 мл очищенная ДФ + 7,5 г силикагель гранулы $\leq 0,35$ мм;

2 – 30 мл очищенная ДФ + 15 мл вода + 7,5 г силикагель гранулы $\leq 0,35$ мм.

После перемешивания полученные пробы были отфильтрованы через бумажный беззольный фильтр. Остатки образца смывались с силикагеля гексаном.



Рисунок А.7 – Адсорбция окисленного второго образца на силикагеле



Рисунок А.8 – Адсорбция окисленного второго образца на силикагеле

6 Методика проведения адсорбции силикагелем окисленного третьего образца

Окисленный третий образец ДФ адсорбировали гранулами $\leq 0,35$ мм. Адсорбцию проводили при соотношении массы образца к массе сорбента 4:1 в течение 1,0 ч при перемешивании с оборотами мешалки – 800 об/мин. После чего были получены следующие пробы:

Проба № 3:

1 – 40 мл очищенная ДФ + 9,87 г силикагель гранулы $\leq 0,35$ мм;

После перемешивания полученные пробы были отфильтрованы через бумажный беззольный фильтр. Остатки образца смывались с силикагеля гексаном.

7 Методика проведения адсорбции активным углем марки БАУ-А третьего образца

Окисленный третий образец ДФ разделили на 2 порции и провели адсорбцию активным углем марки БАУ-А как с добавлением дистиллированной воды, так и без нее. Адсорбцию проводили при соотношении массы образца к массе сорбента 4:1, масса образца к массе воды 2:1 в течение 1,0 ч при перемешивании с оборотами мешалки – 800 об/мин. После чего были получены следующие пробы:

Проба № 3:

2 – 18 мл очищенная ДФ + 3,67 г активный уголь БАУ-А;

3 – 18 мл очищенная ДФ + 9 мл вода + 3,67 г активный уголь БАУ-А.

После перемешивания полученные пробы были отфильтрованы через бумажный беззольный фильтр. Отфильтрованные продукты адсорбции изображены на рисунке А.9. Остатки образца смывались с силикагеля гексаном.



Рисунок А.9 – Фильтрация продуктов адсорбции третьего образца активным углем

Приложение Б

МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

В задачу механического расчета входит определение необходимых геометрических размеров отдельных деталей и узлов и обеспечение механической надежности работы проектируемой аппаратуры.

Расчет толщины обечайки

Т.к. среда является высоко-коррозионной, то принимаем материал стали 12Х18Н10Т. Сталь легированная, коррозионностойкая, жаростойкая и жаропрочная. Условия применения: температура стенки от -196 до +600 °С, а при наличии агрессивных сред до +350 °С.

Толщина тонкостенных обечаек по формуле:

$$S = \frac{p \cdot D}{2 \cdot \varphi_{ш} \cdot [\sigma] - p} + c,$$

где c – прибавка к расчетной толщине на коррозию (принимаем $c=2$ мм);

D – внутренний диаметр колонны, мм;

p – внутреннее давление, МПа, $p = p_{раб} \cdot n$ ($n = 1,25$ или $1,5$);

$[\sigma]$ – допускаемое напряжение материала обечайки, МПа;

φ – коэффициент прочности сварного шва.

Допускаемое напряжение на растяжение для выбранного материала:

$$[\sigma] = 184 \text{ МПа}$$

Рабочее и расчетное давление среды в аппарате равняется атмосферному:

$$p = 1 \text{ МПа}$$

Коэффициент прочности продольных сварных швов, при 100 % контроле длины шва:

$\varphi = 0,9$ – стыковой, выполненный вручную, с одной стороны.

Толщина стенки обечайки с учетом прибавок:

$$S = \frac{p \cdot D}{2 \cdot \varphi_{ш} \cdot [\sigma] - p} + c = \frac{600 \cdot 1 \cdot 1,25}{2 \cdot 0,9 \cdot 184 - 1 \cdot 1,25} + 2 = 4,47 \text{ мм.}$$

Рекомендуемая минимальная толщина обечаек равна 10 мм.

Принимаем $S = 10$ мм.

Расчет толщины днища и крышки

Наиболее рациональной формой для цилиндрических аппаратов является эллиптическое (рисунок Б.1).

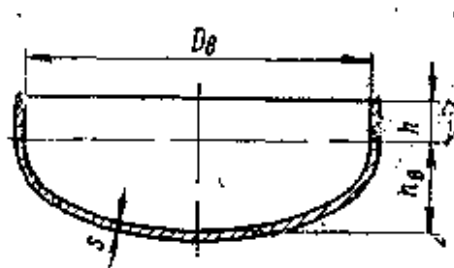


Рисунок Б.1 – Эллиптическое днище

Подбираем стандартные стальные отбортованные днище и крышку по ГОСТ 6533-68 (таблица Б.1).

Расчетная толщина стандартного эллиптического днища (крышки) определяется по формуле:

$$S = \frac{P \cdot D}{2 \cdot \varphi \cdot [\sigma]_p - 0,5 \cdot P} + C \leq S_{\text{табл}};$$
$$S = \frac{1,25 \cdot 600}{2 \cdot 0,9 \cdot 184 - 0,5 \cdot 1,25} + 2 = 4,27 \text{ мм}$$

Таблица Б.1 –Размер эллиптического днища и крышки

D_B	h_B	h	m	s
мм			кг	мм
600	150	25	35,6	10

Принимаем толщину крышки и днища равной $s = 10$ мм.

Расчет фланцевого соединения

Выбираем стандартный фланец для крепления крышки (Рисунок Б.2)

со следующими размерами, представленными в таблице Б.2, где:

D – внутренний диаметр фланца, мм;

D_1 –наружный диаметр фланца, мм;

D_2 – межосевое расстояние отверстий под крепёж, мм;

D_3 – наружный диаметр воротника, мм;

b – толщина фланца, мм;

d_6 – диаметр болтов, мм;

n – количество болтов, шт.

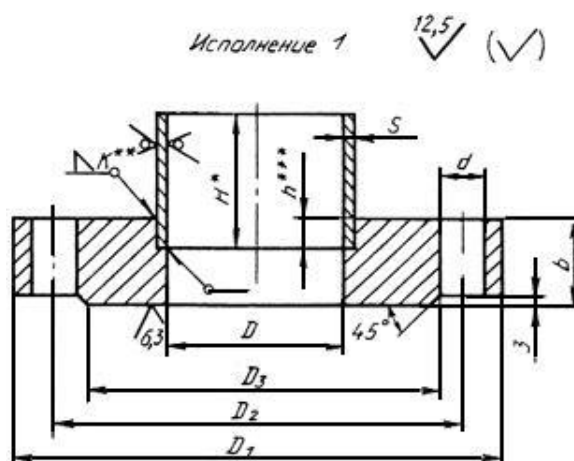



Рисунок Б.2 – Общий вид фланца

Таблица Б.2 – Размеры фланца по ГОСТ 28759.2-90

p _y , МПа	D	D1	D2	D3	b	d ₆	n
	мм						шт
1	600	740	700	664	35	M20	28

Выбираем прокладку из паронита ПМБ-1 тип 1 ГОСТ 481-80, параметры прокладки представлены в таблице Б.3.

Таблица Б.3 – Прокладка из паронита ПМБ-1

Тип прокладки	Форма поперечного сечения	Рекомендуемые границы применения	
		p _c , МПа	t _c , °C
1		≤ 16	От - 40 до +250

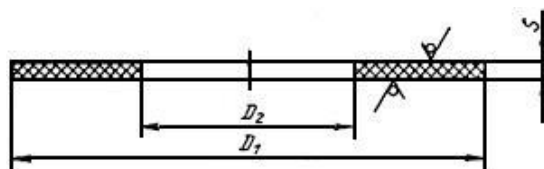


Рисунок Б. 3– Конструкция прокладки

Размеры: D1 = 663 мм, D2 = 637 мм.

Расчет опоры

Для расчета опоры необходимо знать массу колонны, которая складывается из масс: обечайки, тарелок, крышки, днища, насадки и вспомогательных устройств.

Массу обечайки рассчитаем по формуле:

$$m_{об} = 0,785 \cdot (D_H^2 - D_{вн}^2) \cdot H \cdot \rho ;$$

где D_н – наружный диаметр колонны, м;

$D_{\text{вн}}$ – внутренний диаметр колонны, м;

ρ – плотность используемой стали, кг/м³;

H – высота цилиндрической части колонны, м.

Наружный диаметр колонны определим по уравнению:

$$D_{\text{н}} = D_{\text{вн}} + 2 \cdot S,$$

где S – толщина обечайки, равная 10 мм.

Тогда,

$$D_{\text{н}} = 600 + 2 \cdot 10 = 620 \text{ мм} = 0,620 \text{ м}$$

Обечайка изготовлена из стали марки 12Х18Н10Т, плотность которой по справочным данным [16] равна $\rho = 7920$ кг/м³.

Подставим полученные значения в уравнение:

$$m_{\text{об}} = 0,785 \cdot (0,620^2 - 0,6^2) \cdot 12 \cdot 7920 = 1820,4 \text{ кг.}$$

Массу тарелок рассчитаем по уравнению:

$$m_{\text{т}} = n \cdot m,$$

где n – число тарелок;

m – масса тарелки, м;

Подставим значения в уравнение расчета массы тарелок:

$$m_{\text{т}} = 22 \cdot 19,3 = 424,6 \text{ кг.}$$

Так как крышка и днище одинаковые и выбраны по ГОСТ 6533-68, суммарная масса крышки и днища рассчитывается по уравнению:

$$m_{\text{к,д}} = m_{\text{д,табл}} \cdot 2,$$

где $m_{\text{д,табл}}$ – масса днища по ГОСТ 6533-68, равная 35,6 кг.

Тогда

$$m_{\text{к,д}} = 35,6 \cdot 2 = 71,2 \text{ кг.}$$

В качестве распределительной тарелки используем тарелку типа ТСН - III (рисунок Б.4), масса, которой исходя из диаметра колонны (600 мм) по таблице равна $m_{\text{т}} = 5$ кг, при условии, что тарелка изготовлена из легированной стали.

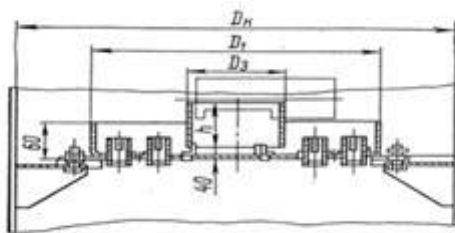


Рисунок Б.4 – Распределительная тарелка типа ТСН - III

Принимаем, что масса вспомогательных устройств (болтов, винтов, штуцеров, измерительных приборов, люков и т.д.) составляет 30 % от основной массы колонны:

$$m_{\text{вспм.у.}} = 0,3 \cdot m_{\text{к.осн.}}$$

Масса одного люка по ОСТ 26-2000-83 составляет 82,9 кг, тогда:

$$m_{\text{люк}} = 82,9 \cdot 3 = 248,7 \text{ кг}$$

Основная масса колонны равна:

$$\begin{aligned} m_{\text{к.осн.}} &= m_{\text{об}} + m_{\text{люк}} + m_{\text{к,д}} + m_{\text{т}} = 248,7 + 1820,4 + 424,6 + 71,2 + 5 \\ &= 2569,9 \text{ кг.} \end{aligned}$$

Тогда общая масса колонны:

$$m_{\text{к}} = m_{\text{к.осн.}} + 0,3 \cdot m_{\text{к.осн.}} = 2569,9 + 0,3 \cdot 2569,9 = 3340,87 \text{ кг}$$

Минимальная нагрузка аппарата составляет:

$$Q_{\text{min}} = g \cdot m_{\text{к}} = 9,8 \cdot 3340,87 = 32740,52 \text{ Н} \approx 0,032 \text{ МН.}$$

Для расчета максимальной массы колонны, рассчитаем массу воды при гидроиспытании аппарата, с учетом того, что плотность воды равна

$$\rho_{\text{в}} = 1000 \text{ кг/м}^3:$$

$$m_{\text{в}} = 0,785 \cdot D_{\text{вн}}^2 \cdot H \cdot \rho_{\text{в}} = 0,785 \cdot 0,6^2 \cdot 12 \cdot 1000 = 3391,2 \text{ кг.}$$

Тогда, максимальная масса колонны равна:

$$m_{\text{max}} = m_{\text{к}} + m_{\text{в}} = 3340,87 + 3391,2 = 6732,07 \text{ кг}$$

Максимальная нагрузка колонны равна:

$$Q_{\text{max}} = g \cdot m_{\text{max}} = 9,8 \cdot 6732,07 = 65974,28 \text{ Н} \approx 0,066 \text{ МН.}$$

Далее выбираем опору вертикальных цилиндрических аппаратов основываясь на рассчитанных значениях максимальной и минимальной нагрузки колонны.

Размеры опоры (рисунок Б.5) представлены в таблице Б.4.

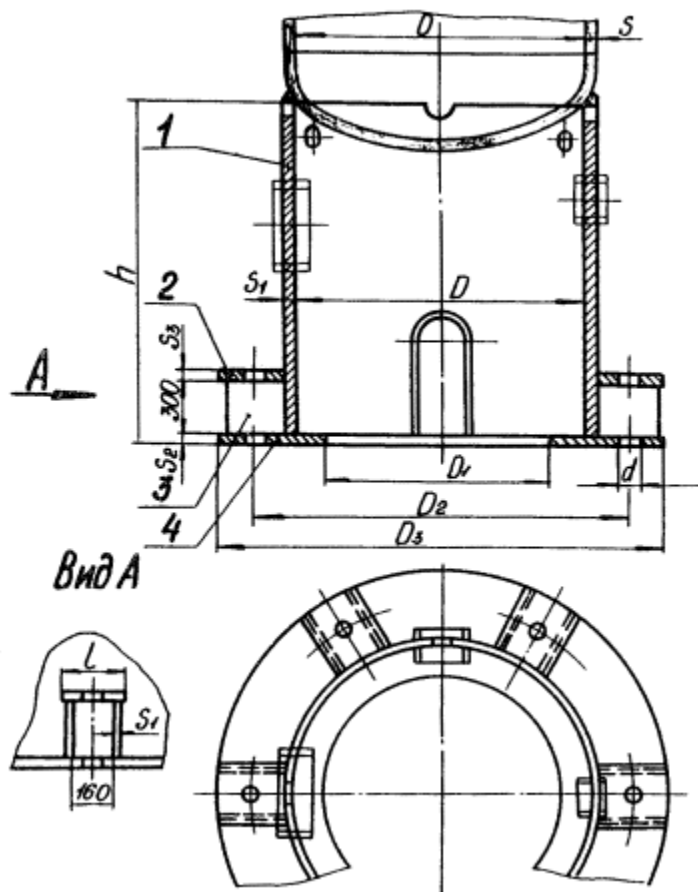


Рисунок Б.5 – Опора цилиндрическая с наружными стойками под болты:

1 - обечайка; 2 - планка; 3 - ребро; 4 - кольцо нижнее

Таблица Б.4 – Основные размеры опоры колонны в мм

D	D ₁	D ₂	D ₃	s ₁	s ₂	d	Диаметр резьбы
600	550	720	800	6	20	32	24

Количество фундаментных болтов ГОСТ 24379.1-80 $n = 6$ шт, $s_3 = 16$ мм.

Выбор опоры осуществляли по АТК 24.200.04-90.

КОНСТРУКТИВНЫЙ РАСЧЕТ

Для газов и жидкостей, движущихся под высоким давлением, в теории принимают следующие значения скоростей в ректификационной установке.

- Для газов: $\omega_{\text{г}} = 15 - 25$ м/с;
- Для жидкостей: $\omega_{\text{ж}} = 1 - 3$ м/с;

Примем следующие значения скоростей в ректификационной установке:

- Для газов: $\omega_{\text{г}} = 16,72$ м/с;
- Для жидкостей: $\omega_{\text{ж}} = 1$ м/с;

Подбор штуцеров

Изображения штуцеров представлены на рисунке Б.6.

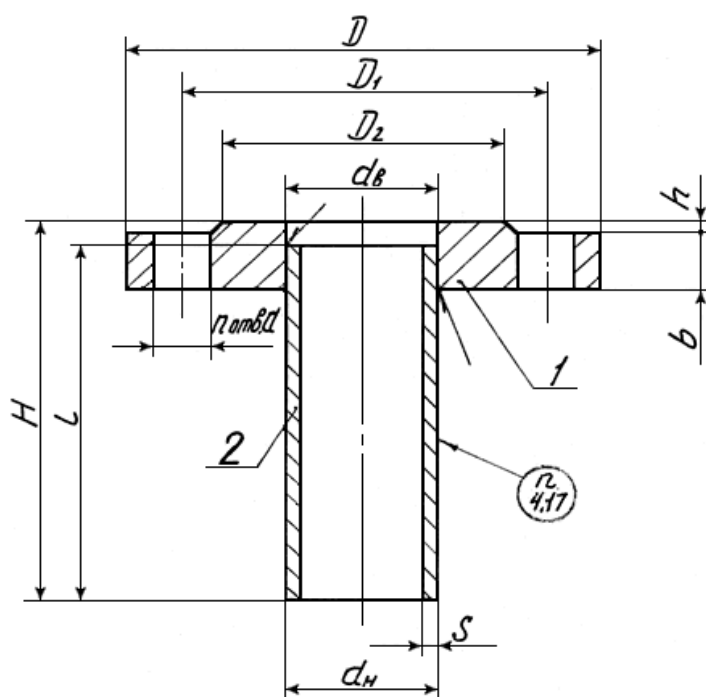


Рисунок Б.6 – Общий вид и размеры штуцера

1) Штуцер для ввода исходной смеси.

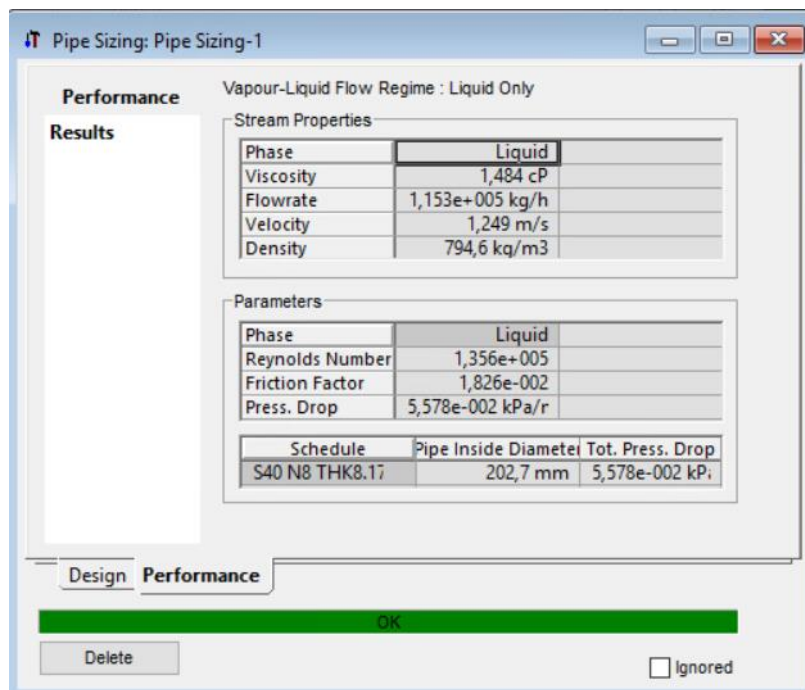


Рисунок Б.7 – Параметры штуцера для ввода исходной смеси

Ближайший стандартный условный диаметр штуцера равен $D_y = 250$ мм при $P_y = 10$ кгс/см². Принимаем параметры штуцера по АТК 24.218.06-90 (таблица Б.5). $S = 10$ мм.

Таблица Б.5– Размер штуцера для ввода исходной смеси

D_y	d_b	D	D_1	H	D_2	Болты		Тип фланцев – 1		
						Диаметр резьбы болтов	n	АТК 24.218.06-90		
								b , высота, мм	Масса, кг	
	мм									
250	276	390	350	191	320	M20	12	23	22,4	

2) Штуцер для входа потока флегмы.

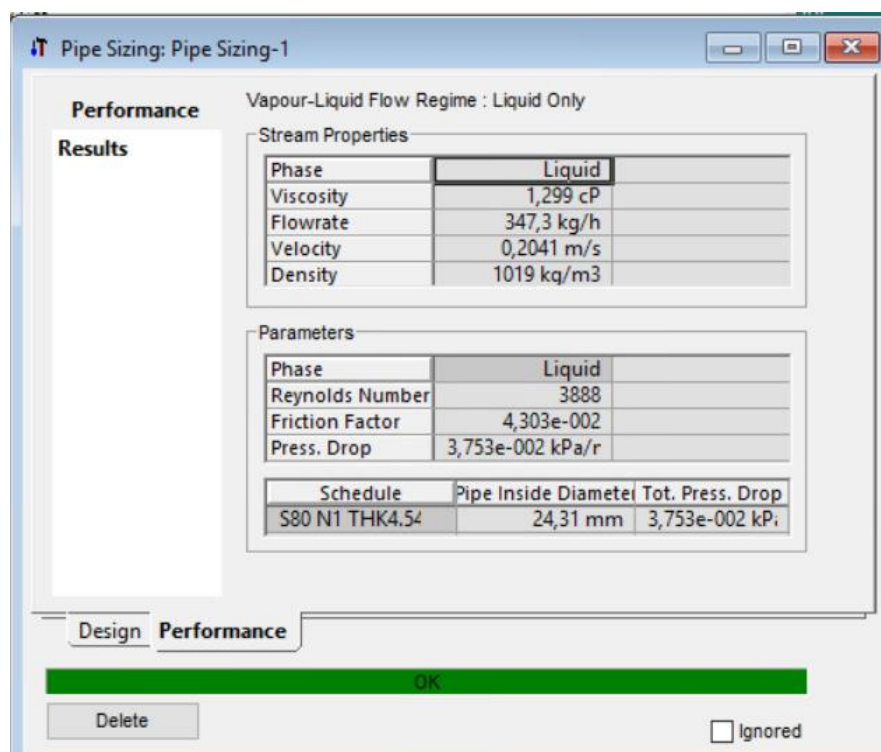


Рисунок Б.8– Параметры штуцера для ввода флегмы

Ближайший стандартный условный диаметр штуцера равен $D_y = 25$ мм, $P_y = 6$ кгс/см². Принимаем параметры штуцера по АТК 24.218.06-90 (таблица Б.6). $S = 3,5$ мм.

Таблица Б.6 – Размер штуцера для ввода флегмы

D_y	d_b	D	D_1	H	D_2	Болты		Тип фланцев – 1	
						Диаметр резьбы болтов	n	АТК 24.218.06-90	
		мм						b , высота, мм	Масса, кг
25	33	100	75	155	60	M10	4	12	1,1

3) Штуцер для ввода паров кубовой смеси.

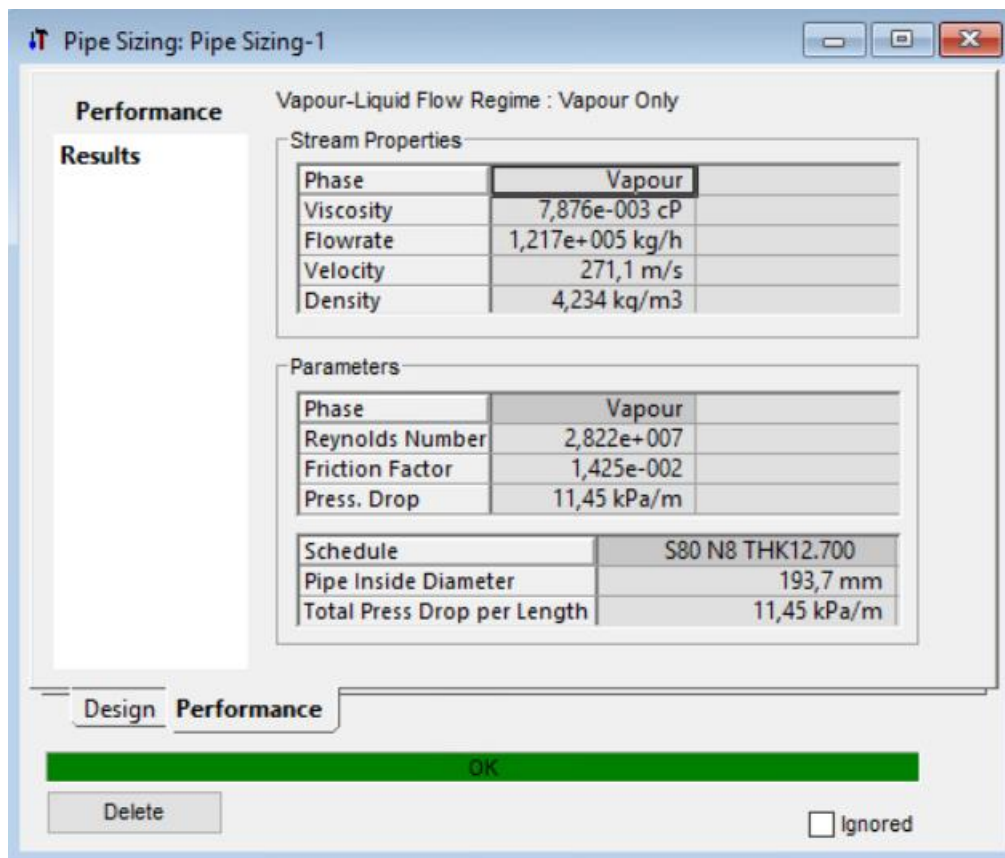


Рисунок Б.9– Параметры штуцера для ввода паров кубовой смеси

Ближайший стандартный условный диаметр штуцера равен $D_y = 200$ мм, $P_y = 10$ кгс/см². Принимаем параметры штуцера по АТК 24.218.06-90 (таблица Б.7). $S = 10$ мм.

Таблица Б.7 – Размер штуцера для ввода паров из кубовой смеси

D_y	d_b	D	D_1	H	D_2	Болты		Тип фланцев – 1		
						Диаметр резьбы болтов	n	АТК 24.218.06-90		
	мм								b , высота, мм	Масса, кг
200	219	315	280	220	258	M18	8	19	14,6	

4) Штуцер для выхода потока на конденсатор.

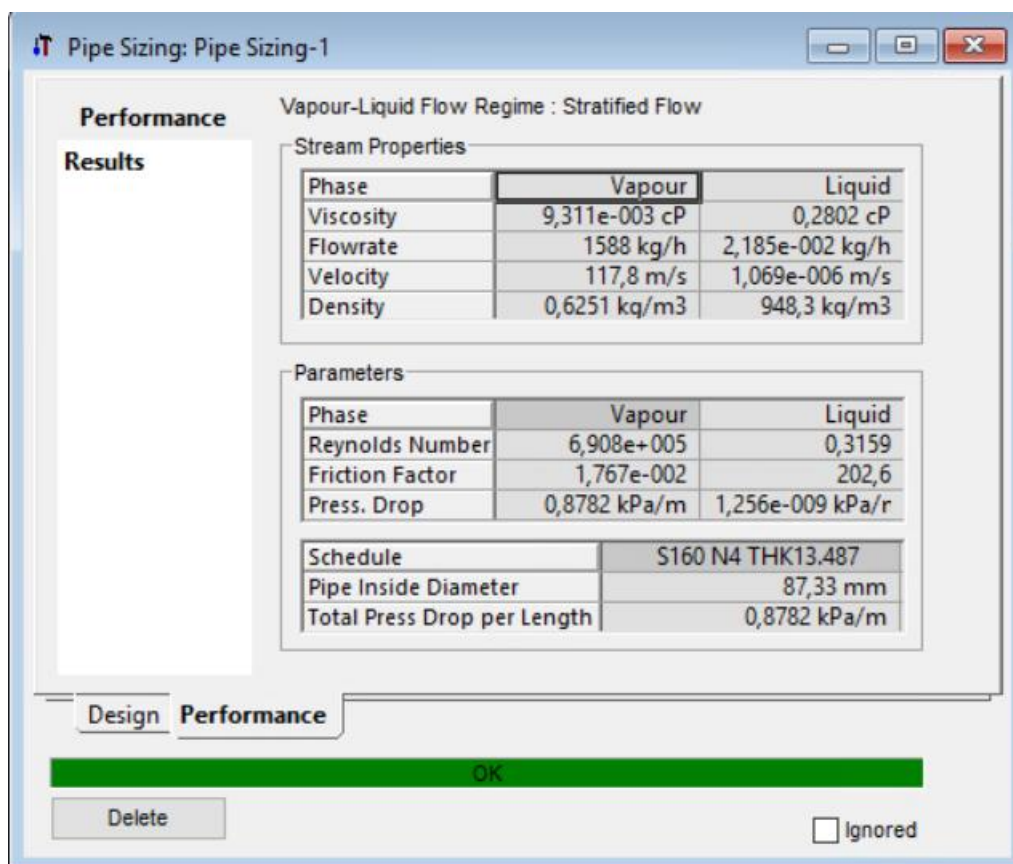


Рисунок Б.10 – Параметры для выхода потока на конденсатор

Ближайший стандартный условный диаметр штуцера равен $D_y = 100$ мм, $P_y = 6$ кгс/см². Принимаем параметры штуцера по АТК 24.218.06-90 (таблица Б.8). $S = 6$ мм.

Таблица Б.8 – Размер штуцера для выхода потока на конденсатор

D_y	d_H	D	D_1	H	D_2	Болты		Тип фланцев – 1	
						Диаметр резьбы болтов	n	АТК 24.218.06-90	
		мм						b, высота, мм	Масса, кг
100	108	205	170	155	148	M18	4	15	6,1

5) Штуцер для выхода потока в кипятильник.

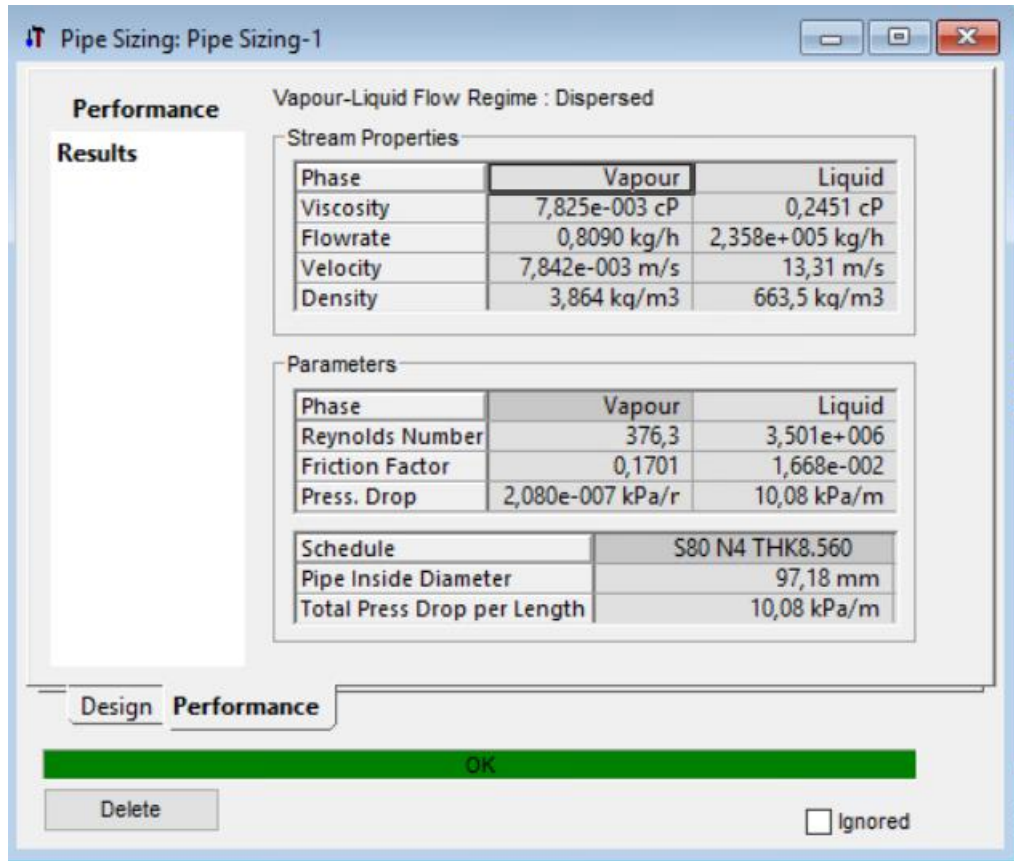


Рисунок Б.11 – Параметр штуцера для выхода потока в ребойлер

Ближайший стандартный условный диаметр штуцера равен $D_y = 100$ мм, $P_y = 6$ кгс/см². Принимаем параметры штуцера по АТК 24.218.06-90 (таблица Б.9). $S = 6$ мм.

Таблица Б.9 – Размер штуцера для входа потока в кипятильник

D_y	d_H	D	D_1	H	D_2	Болты		Тип фланцев – 1	
						Диаметр резьбы болтов	n	АТК 24.218.06-90	
мм								b, высота, мм	Масса, кг
100	108	205	170	155	202	M18	4	15	6,1

Подбор люка

Общая высота колонны составила 11,5 м. Корпус данной колонны не является цельносварной и предполагает снабжение 3-мя смотровыми люками с внутренним $D = 400$ мм для $D_k = 600$ мм по ОСТ 26-2000-83 с расстоянием между тарелками в месте установки люка 600 мм, $m = 82,9$ кг.

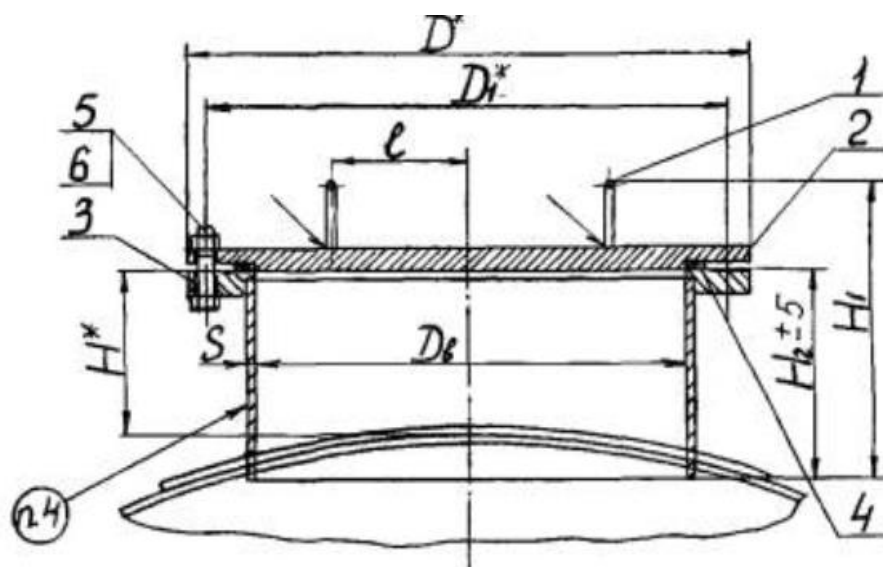


Рисунок Б.12 – Конструкция люков исполнения 2 на условное давление 1 Мпа;

1 – Ручка; 2 – Прокладка; 3 – Крышка исполн. 1 по ОСТ 26-2008; 4 – Фланец
5. Болт по ОСТ 26-2037. 6. Гайка по ОСТ 26-2038.

Таблица Б.10 – Конструктивные размеры люка исполнения 2

Диаметр внутренний люка, D_6	D^*	D_1^*	H^*	H_1	H_2	l	S
400	510	470	200	349	270	160	4

Выбор тарельчатого контактного устройства

Большое разнообразие тарельчатых контактных устройств затрудняет выбор оптимальной конструкции тарелки. При этом наряду с общими требованиями (высокая интенсивность единицы объема аппарата, его стоимость и др.) выдвигаются требования, обусловленные спецификой производства: большой интервал устойчивой работы при изменении нагрузок по фазам, возможность защиты от коррозии и др.

В данном курсовом проекте выберем колпачковые тарелки с круглыми колпачками 1 исполнения для колонны с $D = 600$ мм ОСТ 26-01-66-86. Среди преимуществ можно выделить большую эффективность, легкость пуска и остановки, большую область устойчивой работы. Среди недостатков отметим большое гидравлическое сопротивление, малый запас жидкости, большие капитальные затраты, сомнительную пригодность к возможности отвода тепла, трудность монтажа.

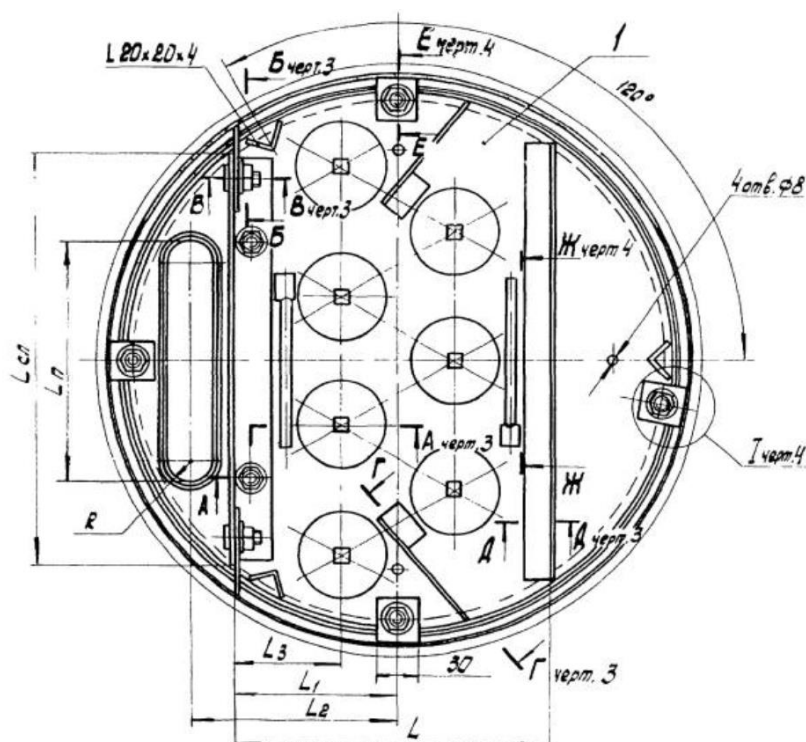


Рисунок Б.13 – Колпачковые тарелки исполнения 1

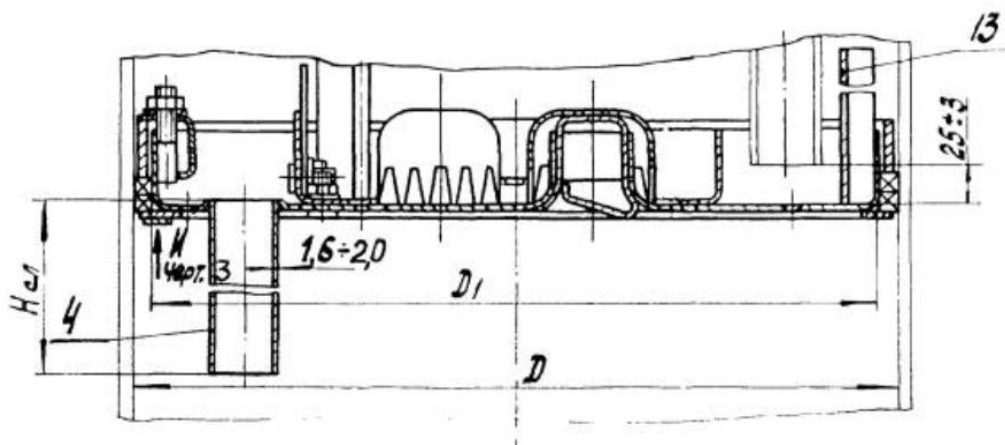


Рисунок Б.14 – Колпачковые тарелки исполнения 1

Таблица Б.11 – Конструктивные размеры тарелок исполнения 1

Диаметр колонны, D	Основание тарелки						Патрубок сливной	Колпачок ГОСТ 9634-81			
	D_1	L	$L_{сл}$	L_1	L_2	L_3	L_n	R	d	H	
600	580	345	460	175	220	80	250	25	80	55	90

Таблица Б.12 – Высота сливных патрубков тарелок

Расстояние между тарелками, H_m	Исполнение 1
	Высота сливного патрубка, $H_{сл}$
400	380

Масса тарелки = 19,3 кг.

Таблица Б.13 – Разбивка колпачков на тарелках

Диаметр колонны, D мм	Общее количество колпачков	Кол. рядов колпачков на тарелке
	600	13

РАСЧЕТ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ТАРЕЛОК

Гидравлическое сопротивление тарелок колонны ΔP_k определяют по формуле:

$$\Delta P_k = \Delta P_T N_T$$

Где ΔP_T – гидравлическое сопротивление тарелки колонны, Па.

Полное гидравлическое сопротивление тарелки складывается из трех слагаемых: $\Delta P_{\text{кол}}$, $\Delta P_{\text{п}}$, $\Delta P_{\text{п.н}}$.

Гидравлическое сопротивление сухой колпачковой тарелки равно:

$$\Delta P_{\text{кол}} = \varepsilon \omega^2 \rho_y / 2F_c^2$$

$$\Delta P_{\text{кол}} = 5 * 2,27^2 * 0,5 * \frac{0,464}{0,28^2} = 76,24 \text{ Па}$$

Гидравлическое сопротивление газожидкостного слоя на тарелке:

$$\Delta P_{\text{п}} = g \rho_x h = 9,8 * 1060 * 0,0275 = 285,67 \text{ Па}$$

Гидравлическое сопротивление, обусловленное силами поверхностного натяжения равно:

$$\Delta P_{\text{п.н}} = \frac{4\sigma}{d_s} = 4 * 20 * \frac{10^{-3}}{0,012} = 6,67 \text{ Па}$$

Тогда полное сопротивление одной тарелки колонны равно:

$$\Delta P_T = 76,24 + 285,67 + 6,67 = 368,58 \text{ Па}$$

Полное гидравлическое сопротивление колонны:

$$\Delta P_k = 22 * 368,58 = 8108,76 \text{ Па}$$

РАСЧЕТ ТЕПЛОВОЙ ИЗОЛЯЦИИ

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

$$\alpha_B \cdot (t_{CT2} - t_B) = \frac{\lambda_{и}}{\delta_{и}} \cdot (t_{CT1} - t_{CT2}),$$

где: α_B – коэффициент теплоотдачи от внешней поверхности изоляционного материала в окружающую среду, Вт/(м² К);

$t_{CT2} = 10$ °С – температура изоляции со стороны окружающей среды для аппаратов, работающих на открытом воздухе в зимнее время;

$t_{CT1} = 210$ °С – температура изоляции со стороны аппарата (близкой к средней температуре низа колонны);

t_B – температура окружающей среды (воздуха), °С, (средняя температура зимой - 20 °С);

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

Рассчитаем толщину тепловой изоляции:

$$\alpha_B = 9,3 + 0,058 \cdot t_{CT2} = 9,3 + 0,058 \cdot 10 = 9,88 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}).$$

В качестве материала для тепловой изоляции выберем совелит (85 % магнезии + 15 % асбеста), имеющей коэффициент теплопроводности $\lambda_{и} = 0,09$ Вт/(м К).

Тогда получим:

$$\delta_{и} = \frac{\lambda_{и} \cdot (t_{CT1} - t_{CT2})}{\alpha_B \cdot (t_{CT2} - t_B)} = \frac{0,09 \cdot (210 - 10)}{9,88 \cdot (10 - (-20))} = 0,0607 \text{ м} = 60,7 \text{ мм}.$$

Принимает толщину тепловой изоляции 60,7 мм и для других корпусов.

АВТОМАТИЗАЦИЯ И УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ

Перед подачей в колонну осушки сырье проходит теплообменник, в котором обогрев осуществляется водяным паром. Регуляция температуры нагрева сырья осуществляется за счет системы TRC1, регулирующей клапан которой находится на линии подачи теплоносителя (рисунок Б.15).

Сырье поступает в колонну на 12 тарелку питания, где происходит разделение низкокипящих компонентов, собирающихся вверху колонны, и высококипящих компонентов, собирающихся внизу колонны.

Подвод тепла, необходимого для процесса осушки колонны, осуществляется за счет подогрева куба колонны водяным паром в теплообменнике. Температура кубового продукта, поступающего с нижней части колонны в теплообменник для обогрева колонны, контролируется по системе TRC2 коррекцией расхода теплоносителя, идущего в теплообменник.

Уровень продукта в колонне контролируется по системе LRCA3 с сигнализацией минимального и максимального пределов параметра, за счет изменения уровня дизельного топлива, регулирующей клапан которого расположен на линии отбора куба колонны.

Углеводороды и пары воды выходят с верха колонны в конденсатор. Система PRC4 стабилизирует давление в верхней части колонны за счет изменения скорости конденсации пара в конденсаторе.

Смесь после конденсатора поступает в рефлюксную емкость, затем одним потоком поступает в качестве орошения в колонну, другим потоком кислая вода отводится с установки. Система LRC5, регулирующей клапан которого расположен на линии подачи орошения в колонну, поддерживает постоянный уровень дистиллята во флегмовой емкости. Состав дистиллята однозначно определяется температурой на верхней тарелке, которая стабилизируется системой TRC6 за счет изменения подачи флегмы,

регулирующий клапан которого расположен на линии вывода кислой воды с установки.

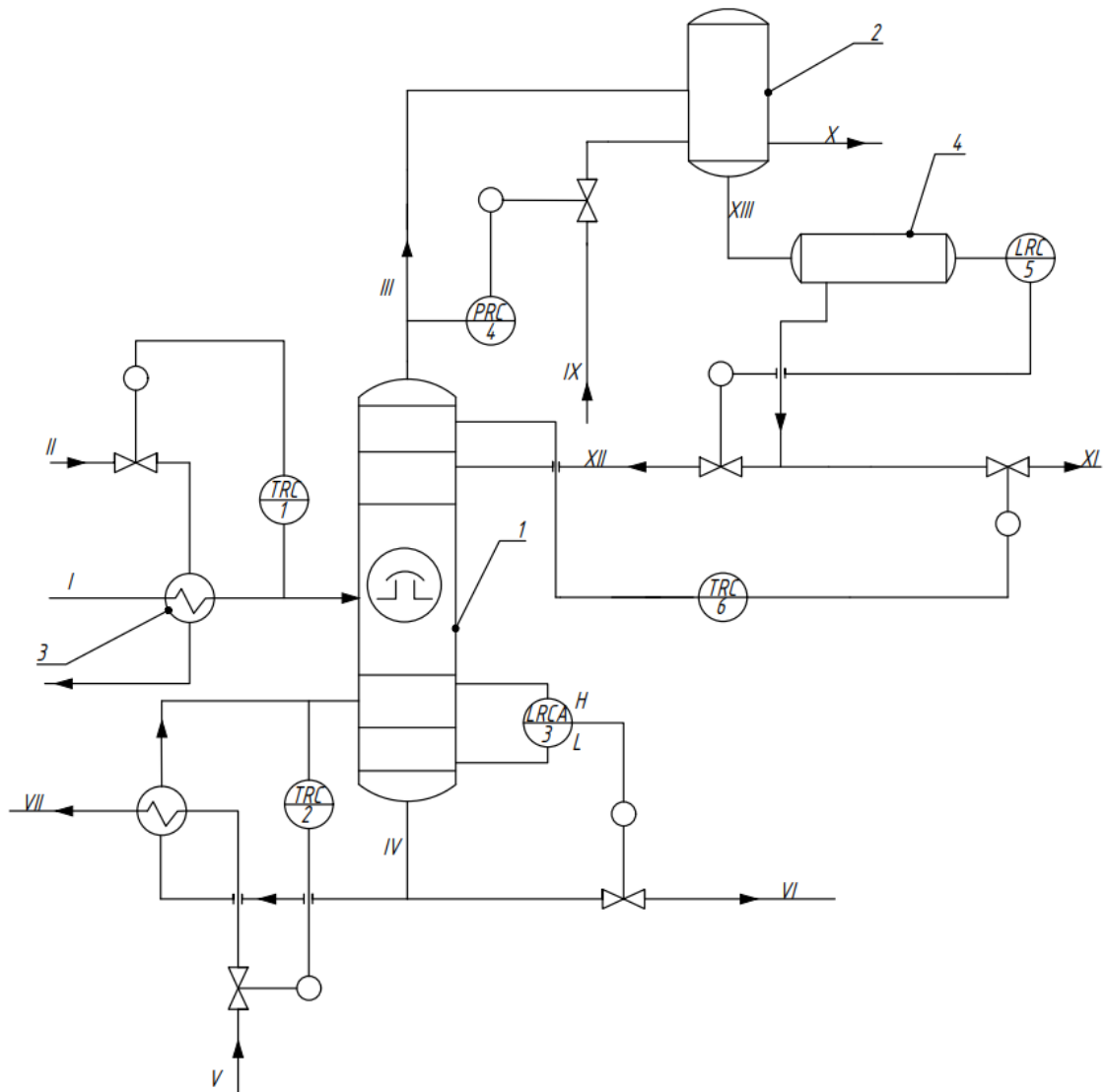


Рисунок Б.15 – Схема автоматизации процесса

1 - тарельчатая колонна осушки, 2 - конденсатор, 3 - теплообменный аппарат, 4 – рефлюксная емкость; I - сырье, II, V - горячий теплоноситель, III - пары легких УГ и воды, IV - кубовый дистиллят, VI - осушенный дизель, VII, VIII, X - отработанный теплоноситель, IX - хладагент, XI - кислая вода, XII - флегма на орошение, XIII - конденсат

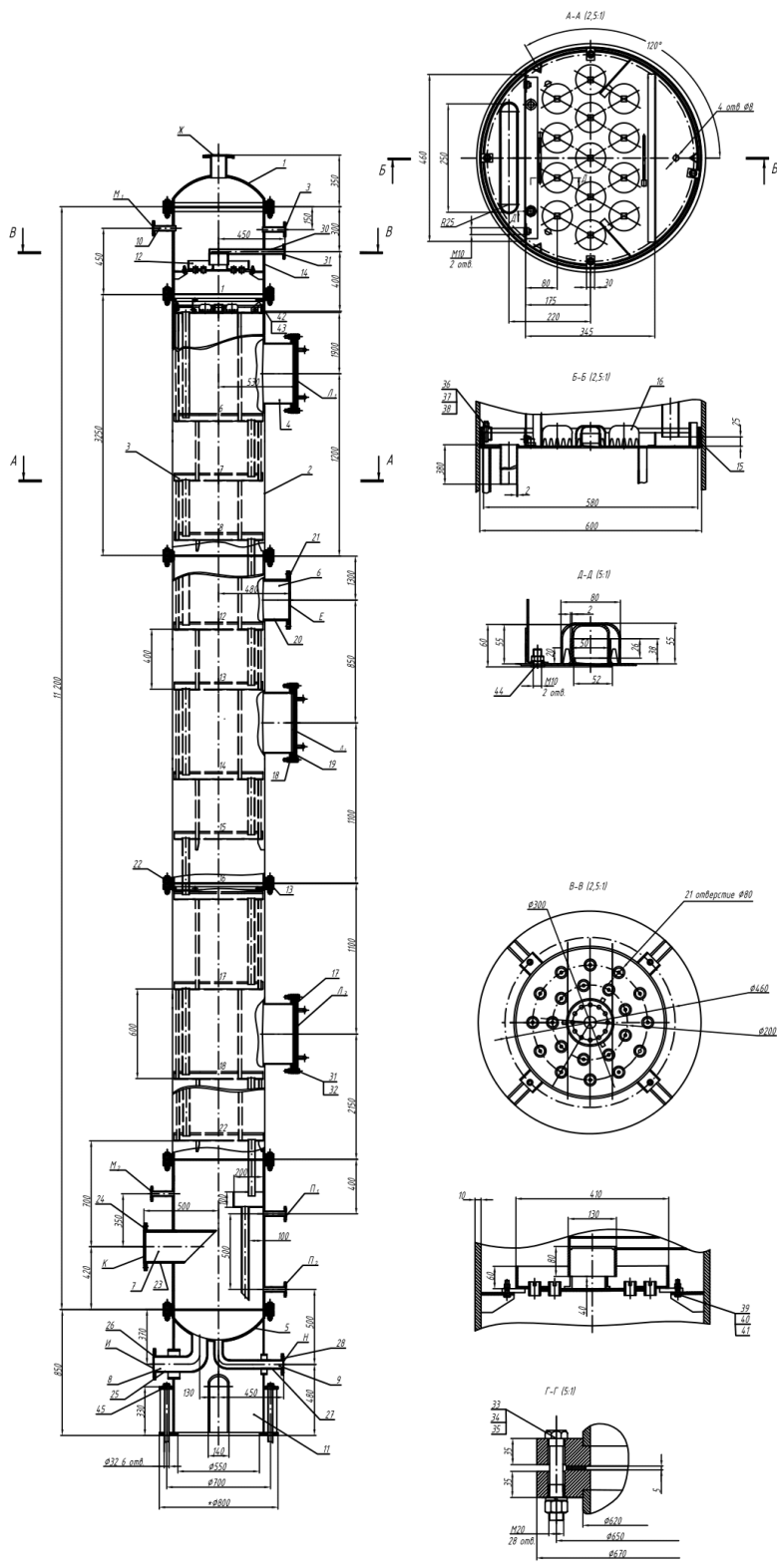
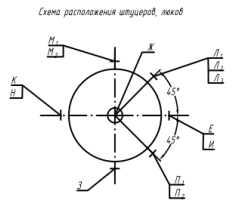


Таблица штицеров и лекоз

Вид штицера	Полнота	кол	радиус штицера	радиус лекоза
В	Вид штицера	1	250	1
Х	Вид диска	1	100	0,8
З	Вид фланца	1	25	0,8
И	Вид штицера в колпачке	1	100	0,8
К	Вид штицера для обода	1	200	1
Л	Лек	2	400	1
П.1	Для измерения температуры	2	25	0,8
П.2	Вид штицера из лекоза	1	100	0,8
П.3	Для указателя уровня	2	25	0,8



- Техническая характеристика
1. Аппарат предназначен для осушки дизельного топлива
 2. Производительность по нефти 15500 кг/ч
 3. Среда в аппарате токсичная коррозионная
 4. Температура среды внутри колонны 245 °С
 5. Давление в аппарате атмосферное
 6. Тип топлива: котельное
 7. Количество паров - 22

- Технические требования
1. При изготовлении, испытании и поставке аппарата должны выполняться требования:
 - а) ГОСТ 12, 2, 003 - 76 "Оборудование производственное. Общие требования безопасности".
 - б) ГОСТ 28 - 291 - 79 "Сварки и аппараты стальные сварные. Технические требования".
 2. Материал насадки и частей колонны контактирующей с газом и жидкостью из стали ДХВНЮТ ГОСТ 5949-75, остальные элементы колонны - из стали Ст 3п ГОСТ 380-54.
 3. Аппарат испытать на прочность гидравлически:
 - а) в горизонтальном положении - давлением 1 МПа
 - б) в вертикальном положении - наоблом
 4. Сварные соединения должны соответствовать требованиям ДН 26-01-71-68 "Сварка в химическом машиностроении". Сварку производить электродом марки АНО-5-4,5-2 по ГОСТ 9467-75.
 5. Сварочные швы в объеме 100% контролировать рентгенографическим методом.
 6. Действительное расположение штицеров и штицера см. на схеме.
- * - Размеры для справок.

ФЮРА.066211.001.В0	
Колонна осушки $\phi 600$	1/10
дизельного топлива	1/10
Спецификация	1/10

Рисунок Б.16 – Чертеж колонны осушки ВО