

Школа Инженерная школа природных ресурсов  
 Направление подготовки 18.03.01 Химическая технология  
 Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

### БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
<b>Превращение азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки вакуумного газойля</b>

УДК 665.752.094.25:546.17-3

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д8Б	Нурьева Анастасия Рафаэлевна		

Руководитель ВКР

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

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Рыжакина Т.Г.	К.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Гуляев М.В.	-		

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Мойзес О.Е.	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	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода 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.



<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Введение.</li> <li>2. Литературный обзор по теме исследования.</li> <li>3. Экспериментальная часть.</li> <li>4. Расчетная часть.</li> <li>5. Результаты и обсуждения</li> <li>6. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.</li> <li>7. Социальная ответственность.</li> <li>8. Заключение.</li> </ol>
--	--

<p><b>Перечень графического материала</b></p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	-
--	---

**Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы**  
*(с указанием разделов)*

Раздел	Консультант
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	Рыжакина Т.Г., к.э.н., доцент ОСГН
«Социальная ответственность»	Гуляев М.В., старший преподаватель

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

Нет
-----

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

**Задание выдал руководитель / консультант (при наличии):**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Кривцова Н.И.	к.т.н		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д8Б	Нурьева Анастасия Рафаэлевна		

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

Студенту:

Группа	ФИО
2Д8Б	Нурьевой Анастасии Рафаэлевне

Школа	Инженерная школа природных ресурсов	Отделение школы (НОЦ)	Отделение химической инженерии
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 затрат НИ составляет: 1257930 рублей
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Нормы расхода материалов, тарифные ставки заработной платы рабочих, нормы амортизационных отчислений, нормы времени на выполнение операций.
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	В соответствии с налоговым кодексом Российской Федерации. Отчисления во внебюджетные фонды – 27,1 %.

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

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	Определение стоимости затрат на проведение работ по исследованию превращений азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки вакуумного газойля.
2. Планирование и формирование бюджета научных исследований	Определение этапов работ; определение трудоемкости работ; разработка графика Ганта. Определение затрат на проектирование (смета затрат).
3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	Расчет показателей финансовой эффективности, ресурсоэффективности и эффективности исполнения.

**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

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	03.02.2022
---	------------

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Рыжакина Татьяна Гавриловна	к.э.н.		03.02.2022

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д8Б	Нурьева Анастасия Рафаэлевна		03.02.2022

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

<b>Группа</b>		<b>ФИО</b>	
2Д8Б		Нурьева Анастасия Рафаэлевна	
<b>Школа</b>	Инженерная школа природных ресурсов	<b>Отделение (НОЦ)</b>	Отделение химической инженерии
<b>Уровень образования</b>	Бакалавриат	<b>Направление/специальность</b>	18.03.01 Химическая технология

Тема ВКР:

<b>Превращение азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки вакуумного газойля</b>	
<b>Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:</b>	
<p><b>Введение</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика) и области его применения.</li> <li>– Описание рабочей зоны (рабочего места) при разработке проектного решения/при эксплуатации.</li> </ul>	<p><i>Объект исследования:</i> азотсодержащие соединения, выделенные из образцов вакуумного газойля до и после процесса гидроочистки, и их превращение.</p> <p><i>Область применения:</i> предприятия нефтепереработки, научные институты, проектные организации.</p> <p><i>Рабочая зона:</i> лаборатория.</p> <p><i>Размеры помещения:</i> площадь 127,8 м<sup>2</sup>.</p> <p><i>Количество и наименование оборудования рабочей зоны:</i> нагревательный элемент, оснащенный магнитной мешалкой, колбонагреватель, холодильник с циркулирующей холодной водой, система кондиционирования воздуха, отопление и искусственное и естественное освещение.</p> <p><i>Рабочие процессы, связанные с объектом исследования, осуществляющиеся в рабочей зоне:</i> контроль параметров экспериментальной установки (температура, вращение мешалки, время) и ее исправности</p>
<b>Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:</b>	
<p><b>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности при разработке проектного решения:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</li> </ul>	<p>Правовое обеспечение и организационные мероприятия согласно ГОСТ 12.4.299 – 2015 и ТК РФ от 30.12.2001 N197-ФЗ;</p> <p>ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения);</p> <p>ГОСТ 12.2.033-78 «Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования»;</p> <p>Федеральный закон от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ "О специальной оценке условий труда».</p>
<p><b>2. Производственная безопасность при разработке проектного решения:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– анализ потенциально вредных и опасных производственных факторов;</li> <li>– разработка мероприятий по снижению воздействия потенциально вредных и опасных факторов.</li> </ul>	<p><b>Опасные факторы:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Пары жидкости, воздействующие на организм работающего при соприкосновении с ним;</li> <li>- Производственные факторы, связанные с чрезмерно высокой температурой материальных объектов производственной среды, могущих вызвать ожоги тканей организма человека;</li> <li>- Производственные факторы, связанные с электрическим током, вызываемым разницей электрических потенциалов, под действие которого попадает работающий;</li> <li>- Утечка токсичных и вредных веществ;</li> </ul> <p><b>Вредные факторы:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего;</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Повышенный уровень шума;</li> <li>- Недостаток необходимого искусственного освещения рабочей зоны;</li> <li>- Производственные факторы, связанные с чрезмерным загрязнением воздушной среды.;</li> <li>- Монотонность труда, вызывающая монотонию;</li> <li>- Длительное сосредоточенное наблюдение.</li> </ul> <p><b>Требуемые средства коллективной и индивидуальной защиты от потенциальных факторов:</b> использование защитного халата, перчаток, защитного ограждения (работа под вытяжкой).</p>
<b>3. Экологическая безопасность при разработке проектного решения</b>	<p><b>Воздействие на селитебную зону:</b> токсичное загрязнении территории при аварии.</p> <p><b>Воздействие на литосферу:</b> утилизация опасных жидких отходов.</p> <p><b>Воздействие на гидросферу:</b> слив сточных вод в диапазоне рН от 6 до 8.</p> <p><b>Воздействие на атмосферу:</b> выбросы из вентиляционных систем, содержащие низкие концентрации растворителей и нефтепродуктов</p>
<b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях при разработке проектного решения</b>	<p><b>Возможные ЧС:</b>  Техногенная авария (нарушение работы нагревательных приборов, отказ системы вентиляции, тепловой взрыв с выбросов легковоспламеняющихся веществ, возгорание);  Стихийные бедствия (наводнения, лесные пожары и т.д.);  Происшествие социального характера (террористический акт).</p> <p><b>Наиболее типичная ЧС:</b>  Разлив и возгорание нефтяного топлива при соприкосновении с огнем или реагентами для самовоспламенения.</p>
<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	

**Задание выдал консультант:**

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

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д8Б	Нурьева Анастасия Рафаэлевна		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 123 страницы, 34 рисунка, 35 таблиц, 31 источник, 6 приложений.

Ключевые слова: азотсодержащие соединения; вакуумный газойль; гидроочистка; азотистые основания; химические превращения.

Объектом исследования является вакуумный газойль до и после процесса гидроочистки, полученный из Казахстанской и Западно-Сибирской нефти.

Цель работы – на основании изученных методик определения азота, идентифицировать азотсодержащие соединения и определить их содержание в пробах вакуумного газойля, а также исследовать превращения в процессе гидроочистки, и предположить механизм гидрирования.

В процессе исследования проводились эксперименты, направленные на установление количественного и структурного состава соединений азота в пробах вакуумного газойля, по которым в результате исследования была составлена возможная схема превращения азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки вакуумного газойля.

Область применения: предприятия нефтепереработки, научные институты, проектные организации.

Степень внедрения: находится на стадии исследования.

Значимость работы: в связи с повышением потребности на проведение глубокой очистки сырья, современные разработки, направленные на повышение качества сырья, пользуются высоким спросом.



## ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В выпускной квалификационной работе применены следующие термины с соответствующими определениями:

Гетероатомные соединения – это соединения углерода, в состав которых, кроме атомов водорода, входят кислород, сера и азот.

Гидроочистка – это процесс химического превращения органических веществ нефтяных фракций под воздействием водорода при высоком давлении и температуре.

В выпускной квалификационной работе применены следующие сокращения и обозначения:

АО – азотистые основания;

АС – азотсодержащие соединения;

БТФХ – бензотиофенохинолин;

ВГ – вакуумный газойль;

НВГ – негидроочищенный вакуумный газойль;

ВСГ – водородсодержащий газ;

ГВГ – гидроочищенный вакуумный газойль;

ГЖХ – газо-жидкостная хроматография;

ГО – гидроочистка;

ДБХ – дибензохинолин;

ИК – инфракрасная спектроскопия;

К-1 – концентрат высокомолекулярных гексанрастворимых азотистых оснований;

К-2 – концентрат высокомолекулярных хлороформрастворимых азотистых оснований;

К-3 – концентрат низкомолекулярных азотистых оснований;

ЛВЖ – легковоспламеняющиеся жидкости;

ММ – молекулярная масса;

МНБХ – мононафтенобензохинолин;

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;  
ПГПН - производства глубокой переработки нефти;  
ПДК – предельно допустимая концентрация;  
САВ - смолисто-асфальтеновые вещества;  
СГА – структурно-групповой анализ;  
ТС – химико-технологическая система;  
УВ – углеводороды;  
ТФХ – тиофенохинолин.

## НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В данной выпускной квалификационной работе используются ссылки на настоящие стандарты:

«Трудовой кодекс Российской Федерации» от 30.12.2001 N 197-ФЗ;

ФЗ от 24.07.2009 N212-ФЗ на основании пункта 1 ст.58 закона N212-ФЗ;

ГОСТ Р 22.0.02-94. Государственный стандарт Российской Федерации. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Термины и определения основных понятий;

ГОСТ Р 52755-2007. Топливо жидкое композитное;

ГОСТ 12.0.003-2015. Система стандартов по безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация;

ГОСТ 12.1.003-2014. Система стандартов безопасности труда. Шум. Общие требования безопасности;

ГОСТ 12.1.004-91. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования;

ГОСТ 12.1.005-88. Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны;

ГОСТ 12.1.019-2017. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты;

ГОСТ 12.2.032-78 «Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования»;

ГОСТ 12.4.009-83. Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание;

ГОСТ 22.0.04-97. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Биологосоциальные чрезвычайные ситуации. Термины и определения;

СанПиН 2.2.4.548-96. 2.2.4. Физические факторы производственной среды. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. Санитарные правила и нормы;

СНиП 23-05-95. Естественное и искусственное освещение;

СНиП 41-01-2003. Отопление, вентиляция и кондиционирование;

ГН 2.2.5.1313-03. ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны;

ГН 2.2.5.3532-18. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы;

СП 12.13130.2009 «Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности»;

ИТС 30-2017 «Переработка нефти».

## СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ.....	8
ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	9
НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ .....	11
ВВЕДЕНИЕ.....	17
Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	19
1.1 Общие сведения о вакуумном газойле .....	19
1.2 Теоретические основы процесса гидроочистки.....	22
1.2.1 Технологическая схема процесса гидроочистки вакуумного газойля .....	22
1.2.2 Химизм процесса .....	24
1.2.3 Влияние технологических параметров на процесс .....	27
1.3 Азотсодержащие соединения в нефтях .....	29
Глава 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	33
2.1 Объект исследования.....	33
2.2 Выделение и разделение азоторганических оснований.....	33
2.2.1 Выделение высокомолекулярных оснований .....	33
2.2.2 Выделение низкомолекулярных оснований.....	35
2.3 Методы исследования образцов .....	36
2.3.1 Определение структурных фрагментов молекул нефтяных оснований методом ИК-спектроскопии.....	36
2.3.2 Элементный анализ.....	37
2.3.3 Определение средних молекулярных масс .....	39
2.3.4 Определение структурных фрагментов концентратов методом газовой хромато-масс-спектрометрии .....	40

Глава 3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ .....	41
3.1 Характеристика объектов исследования .....	41
3.2 Результаты выделения азотистых оснований .....	43
3.3 Расчет молекулярной массы концентратов.....	46
3.4 Структурные фрагменты концентратов, предполагаемые по результатам ИК-спектроскопии.....	46
3.5 Структурные фрагменты концентратов методом газовой хромато-масс-спектрометрии .....	48
3.5.1 Высокомолекулярные гексанрастворимые азотистые основания (К-1) .....	49
3.5.2 Высокомолекулярные хлороформрастворимые азотистые основания (К-2).....	55
3.5.3 Низкомолекулярные азотистые основания (К-3) .....	60
Глава 4 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ .....	62
Глава 5 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ .....	66
5.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований .....	66
5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования .....	66
5.1.2 Анализ конкурентных технических решений.....	68
5.1.3 SWOT-анализ.....	69
5.2 Планирование научно-исследовательской работы.....	73
5.2.1 Структура работ в рамках научного исследования .....	73
5.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ .....	74
5.2.3 Разработка графика проведения научного исследования.....	76
5.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ) .....	78

5.3.1 Расчет материальных затрат НТИ.....	79
5.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ .....	81
5.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы .....	82
5.3.4 Дополнительная заработная плата .....	84
5.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды.....	85
5.3.7 Накладные расходные .....	86
5.3.8 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта.....	87
5.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования .....	88
Глава 6 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	92
6.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .....	92
6.1.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства..	92
6.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны .....	94
6.2 Производственная безопасность .....	95
6.2.1 Анализ потенциально вредных и опасных факторов, возможных на рабочем месте при проведении исследований .....	95
6.2.2 Разработка мероприятий по снижению воздействия вредных и опасных факторов .....	96
6.3 Экологическая безопасность .....	101
6.3.1 Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду .....	101

6.3.2 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду .....	101
6.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	102
6.4.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований и обоснование мероприятий по предотвращению ЧС.....	102
6.4.2 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть при проведении исследований и обоснование мероприятий по предотвращению ЧС.....	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	105
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	107
Приложение А .....	111
Приложение Б.....	112
Приложение В .....	115
Приложение Г .....	118
Приложение Д .....	121
Приложение Е.....	123



## ВВЕДЕНИЕ

В мире увеличивается доля добычи тяжелого сырья с большим содержанием высококипящих фракций, характеризующихся значительным содержанием гетероатомных соединений: сера- и азотсодержащих. Как следствие, для повышения эффективности производства, предприятия увеличивают глубину переработки и процессу гидроочистки все чаще подвергаются тяжелые высококипящие фракции. В связи с чем, задача исследования процесса гидроочистки тяжелого нефтяного сырья на данный момент является актуальной.

Содержание гетероатомных соединений возрастает с увеличением молекулярной массы и температуры кипения нефтяных фракций. Для получения товарных продуктов нефтяные фракции подвергаются ряду процессов облагораживания, большинство из которых являются каталитическими. В свою очередь эти соединения являются каталитическими ядами, что в значительной степени осложняет переработку. Помимо влияния на катализатор гетероатомные соединения так же оказывают влияние на оборудование, а при сжигании топлива гетероатомные соединения превращаются в газообразные продукты, оказывающие негативное влияние на экологию.

Известно, что высокое содержание азотсодержащих соединений пагубно сказывается на эксплуатационных свойствах производимых топлив. В процессе переработки сырья они снижают активность катализаторов, вызывают смолообразование и потемнение нефтепродуктов. Азотсодержащие соединения (АС) блокируют активные центры катализатора, тем самым препятствуя гидрированию/гидрогенолизу серосодержащих соединений. Однако, несмотря на все отрицательные качества, стоит отметить, что присутствие в составе нефтепродукта АС способствует повышению его стабильности.

Объекты исследования представляют собой образцы вакуумного газойля отобранные до (НВГ) и после секции гидроочистки (ГВГ) производства глубокой переработки нефти (ППН).

Целью работы является идентификация азотсодержащих соединений из исходного и гидроочищенного вакуумного газойля, а также предположение о механизме их гидрирования.

Для достижения поставленной цели, необходимо решить следующие задачи:

1. Освоить методику выделения концентратов азотсодержащих соединений из вакуумного газойля.
2. Выделить концентраты АО из объектов вакуумного газойля до и после установки гидроочистки и сравнить их количественное содержание.
3. Провести качественную характеристику полученных концентратов азотистых оснований с использованием метода ИК-спеткроскопии.
4. Определить общее содержание азота с помощью элементного анализа исходных объектов исследования и полученных концентратов.
5. Определить молекулярную массу исходных объектов исследования и полученных концентратов.
6. Провести идентификацию отдельных соединений азота полученных концентратов методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХМС).
7. На основании полученных результатов исследований предположить механизм превращения азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки вакуумного газойля.

# Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

## 1.1 Общие сведения о вакуумном газойле

Вакуумный газойль – продукт вакуумной перегонки мазута, представляющего собой сложную смесь жидких углеводородов с высокой температурой кипения ( $> 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и содержанием гетероатомных соединений до 7 % мас [1].

Вакуумный газойль имеет температуру начала кипения  $360 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  и конца кипения от  $520 - 560\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что соответствует составу  $\text{C}_{16}-\text{C}_{50}$ . Выход дистиллята, с учетом особенности современной сырьевой базы, в среднем составляет до 20–30 % мас. от исходной нефти. Внешний вид и текучесть продукта зависит от ряда параметров. Так, при комнатной температуре, негидроочищенный ВГ вязкий и имеет коричневый цвет с зеленоватым оттенком, тогда как гидроочищенный светлее и вместо зеленого оттенка преобладает голубой. Известно, что ВГ обладает слабовыраженным токсическим и канцерогенным воздействием, вследствие чего можно сделать вывод о малой опасности продукта [2].

Для получения более узких фракций с различными эксплуатационными свойствами после процесса гидроочистки производят каталитическое разложение (крекинг) вакуумного газойля, продуктами которого являются легкий газойль с пределами выкипания  $200 - 360\text{ }^{\circ}\text{C}$  и тяжелый газойль ( $360 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Низкокипящую легкую фракцию используют как добавку к дизельному топливу, а тяжелую высококипящую – в качестве компонента котельного топлива [3]. В связи с нестабильностью тяжелого газойля его использование в качестве компонента дизельного топлива крайне нежелательно.

Для характеристики товарных нефтепродуктов, получаемых в ходе переработки сырья, учитываются основные показатели, в основе которых физико-химические свойства исследуемых образцов. Все показатели должны соответствовать стандартам качества. Примерами регламентируемых

показателей качества являются: температура вспышки, плотность, вязкость, вещественный и элементный состав продуктов, коксуемость по Конрадсону, зольность и т.д.

Физико-химические характеристики ВГ представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Основные физико-химические показатели вакуумного газойля [4]

Показатель	Единицы измерения	Значение
Плотность при 15 °С	кг/м <sup>3</sup>	873,4 – 953,3
Температура текучести	°С	19
Температура вспышки в закрытом тигле	°С	80
Коксуемость	% мас.	0,6
Температура самовоспламенения	°С	350

Основным документом, отражающим требования к получаемому вакуумному дистилляту, в РФ выступает ГОСТ Р 52755-2007. Стоит отметить, что ВГ не рассматривается как самостоятельное топливо, а только как композитное, получаемое при его смешении с газовыми конденсатами или нефтью.

Получение подробной информации о составе ВГ при использовании аналитического оборудования исследовательских лабораторий не представляется возможным, так как данная фракция представляет собой сложнейшую для определения смесь различных углеводородов и соединений серы, азота и кислорода [5]. Однако, разработки более чувствительные методики, осуществляющиеся с помощью современного технического оснащения, позволяющие детально определить состав вакуумного газойля. Используются методы анализа, обладающие высоким разрешением, такие как многомерная хроматография или масс-спектропии с ионизацией полем. В таблице 1.2 представлен типичный состав ВГ.

Таблица 1.2 – Типичный состав вакуумного газойля [5]

Соединение	Единицы измерения	Содержание
Сера	% мас.	0,1 – 5
Азот	ppm	200 – 3000
Алканы	% мас.	10 – 30
Нафтены	% мас.	20 – 50
Ароматика	% мас.	30 – 70
Смолы	% мас.	1 – 15
Асфальтены	ppm	20 – 1000
Металлы	ppm	0 – 10

Согласно данным, представленным в таблице 1.2, можно сказать, что фракция ВГ должна содержать минимальное количество смолисто-асфальтовых веществ, а также металлов, которые наиболее часто встречаются в виде порфириновых комплексов никеля и ванадия, главным образом сконцентрированных в асфальтенах и оказывающих отравляющее действие на катализаторы.

Сравнивая массовое содержание группового состава в соответствии с таблицей 1.2 видно, что ВГ в меньшей степени содержит углеводороды ряда алканов. Доля нафтеновых углеводородов увеличивается по мере утяжеления фракции, аналогичным образом возрастает содержание ароматических углеводородов.

Как было отмечено ранее, высококипящие фракции, к которым и относится вакуумный газойль, характеризуются высокой концентрацией гетероатомных соединений, причем чем тяжелее фракция, тем выше их концентрация.

Сернистые соединения в ВГ представлены в большей степени алкилпроизводными дибензотиофена или бензонафтотиофена. К данному выводу пришли авторы работы [6] при газохроматических исследованиях с использованием селективного детектора. В работе [7] представлена информация, что среди сернистых соединений в ВГ преобладают тиофены и его гомологи,

также нередко содержание более одного атома серы в структуре, в отличии от соединений сульфидного типа.

Для вакуумного газойля азотсодержащие соединения представлены в первую очередь производными бензохинолина, хинолина, пиридина, проявляющие сильные основные свойства, амидами, проявляющими слабоосновные свойства, индолами и карбазолами (нейтральными соединениями), а также полициклическими структурами, содержащими более одного атома азота. Согласно работе [8] основными АС вакуумного газойля можно считать основные пиридины и нейтральные пирролы.

Соединения кислорода в ВГ могут быть представлены карбоновыми кислотами, сульфоксидами, фенолами и другими.

## **1.2 Теоретические основы процесса гидроочистки**

### **1.2.1 Технологическая схема процесса гидроочистки вакуумного газойля**

Процесс гидроочистки является неотъемлемой частью нефтеперерабатывающей промышленности.

В основе гидроочистки лежит превращение (зачастую гидрирование) нефтяного сырья в среде водородсодержащего газа при высоком давлении. Регулирующими параметрами процесса являются температурный режим ( $325 \div 455$  °С), давление (3 – 7 МПа), кратность циркуляции ВСГ ( $200 - 600 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ), соотношение водород : сырье (в зависимости от группового состава углеводородов), массовый расход сырья и так далее [9]. В реакторах гидроочистки наиболее применимы никель-молибденовые катализаторы. Типовой состав катализатора имеет следующее соотношение: Со и/или Ni 2,5 – 5,5; Мо и/или W 8,0 – 20,0 % мас. В качестве носителя катализатора, представляющего собой пористую структуру, чаще всего используется  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [10].

Необходимость проведения гидроочистки для продуктов вакуумной дистилляции объясняется тем, что она позволяет понизить коррозионную

активность получаемых продуктов, а также снизить влияние на срок службы катализаторов, на которые гетероатомные соединения оказывают действие ядов, блокируя активные центры. Еще одной важной причиной для проведения гидроочистки является то, что зачастую при переработке, транспортировке и хранении негидроочищенного сырья в атмосферу попадают продукты окисления гетероатомных соединений, которые представляют собой кислотные оксиды, оказывающие негативное влияние на экологию.

Стоит отметить, что помимо всего прочего, улучшаются физико-химические характеристики продуктов: улучшается запах и цвет, снижается кислотность, коксуемость.

Насколько полно пройдет процесс зависит в первую очередь от исходного сырья [11], а также от того, какое целевое содержание гетероатомов требуется в продукте гидроочистки.

Рассмотрим более подробно процесс гидроочистки, технологическая схема которого представлена в приложении А. Информация о проведении процесса взята из ИТС 30-2017 «Переработка нефти».

Вакуумный газойль (сырье) подается сырьевым насосом 8 на смешение с водородсодержащим газом. Смесь газа и сырья нагревается в межтрубном пространстве теплообменников 13 и 14 и в печи 1 до температуры 360 – 380 °С, далее поступает в реактор гидроочистки 2, где происходит разложение серо-, азот- и кислородсодержащих соединений, а также гидрирование непредельных и отчасти ароматических углеводородов.

Смесь водородсодержащего газа и продуктов гидрирования с низа реактора 2 поступает в сепаратор высокого давления 3, где циркулирующий газ отделяется от жидкого гидроочищенного продукта. Уходящий из сепаратора 3 водородсодержащий газ охлаждается в теплообменнике 13, аппарате воздушного охлаждения 11, холодильнике 16 и направляется в сепаратор низкого давления 5 и далее – в секцию очистки от сероводорода 7, где сероводород поглощается раствором моноэтаноламина. Очищенный газ поступает на прием компрессора и возвращается в систему циркуляции

водорода. Сероводород выводится с установки на производство серы и серной кислоты. С целью окончательной стабилизации гидрогенизат под собственным давлением через блок теплообменников направляется в стабилизационную колонну 4.

С верха колонны 4 пары бензина и газа попадают в аппарат воздушного охлаждения 12, откуда сконденсированный газ и бензин направляются в сепаратор 6 на разделение. Газ из сепаратора 6 поступает в секцию очистки газа от сероводорода раствором моноэтаноламина. Бензин из сепаратора 6 выводится с установки. Бензин гидроочистки вакуумного газойля имеет низкое октановое число. Если необходимо получать стабилизированное гидроочищенное дизельное топливо, то оно выводится из стабилизационной колонны 4 через отпарную колонну (на рисунке А.1 не показано), охлаждается в теплообменнике и холодильнике, после чего откачивается с установки. Водородсодержащий газ частично удаляют с установки в смеси с углеводородными газами. Дизельную фракцию используют как компонент товарного дизельного топлива, получаемый бензиновый отгон – побочный продукт с низким октановым числом. Если дизельную фракцию не выводят с установки, то она входит в состав гидрогенизата.

### 1.2.2 Химизм процесса

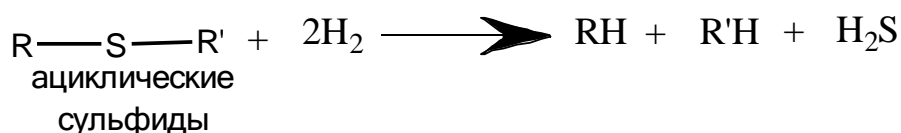
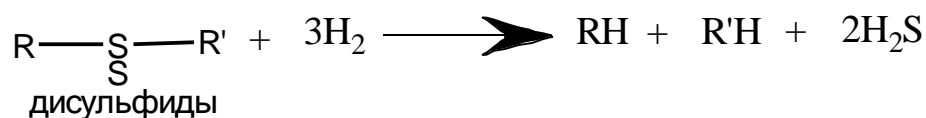
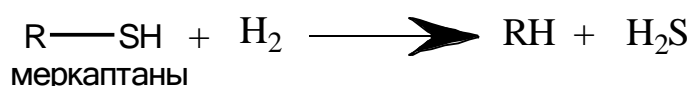
Основную цель, которую преследуют при подборе катализаторов – это выбрать тот, который будет обладать наибольшей селективностью к целевым реакциям. В процессе гидроочистки такими реакциями являются в первую очередь гидрирование, дусульфирование, деазотирование, деоксидирование и гидрогенолиз [12]. Так как работа реактора сопровождается высокотемпературным режимом и возможно протекание реакции конденсации ароматических и непредельных молекул углеводородов, то катализатор процесса не должен способствовать реакции образования кокса, так как это приводит к



закупорке активной поверхности катализатора и, как следствие, снижению его активности.

Основные реакции, протекающие в присутствии катализаторов гидроочистки нефтяных фракций, представлены ниже.

Серосодержащие соединения, входящие в состав нефтепродукта, в процессе гидроочистки подвергаются следующим реакциям [12]:



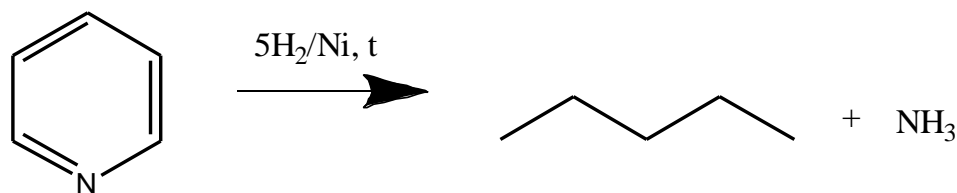
В перечисленных реакциях первичной является разрыв связи углерод – сера и присоединение водорода к образующимся радикалам.

Меркаптаны, сульфиды и дисульфиды легко гидрируются в соответствующие углеводороды при сравнительно мягких условиях. В зависимости от строения сернистых соединений глубина их гидрогенолиза различна. Устойчивость сернистых соединений увеличивается в ряду:

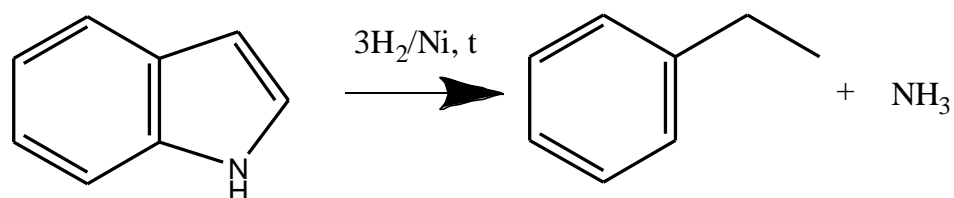


Азотсодержащие соединения, имеющиеся в нефтепродукте, подвергаются в процессе гидроочистки следующим реакциям [12]:

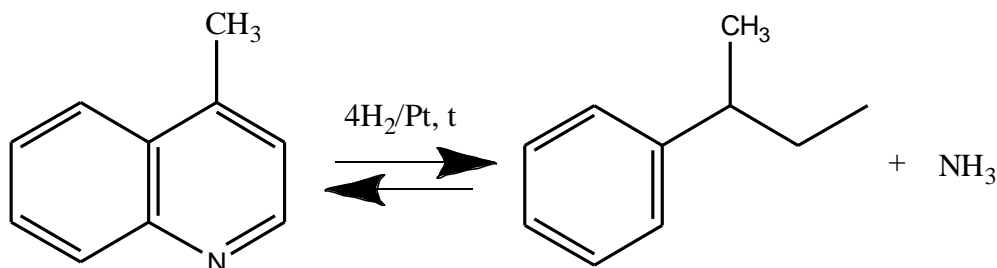
1. Моноароматические углеводороды с положением атома азота в кольце гидрируются до парафинов и аммиака:



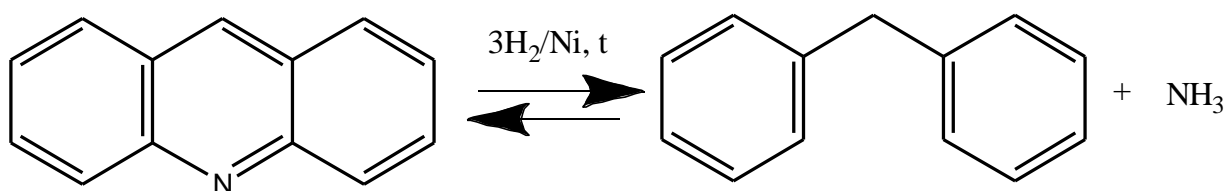
2. Диароматические углеводороды с положением атома азота в кольце гидрируются с образованием моноароматических углеводородов и аммиака:



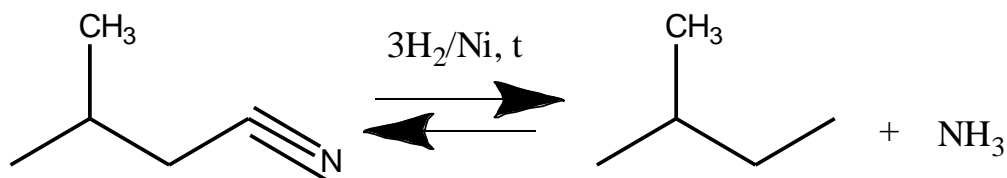
3. Монозамещенные диароматические углеводороды (производные хинолина) с положением атома азота в кольце гидрируются до моноароматических углеводородов и аммиака:



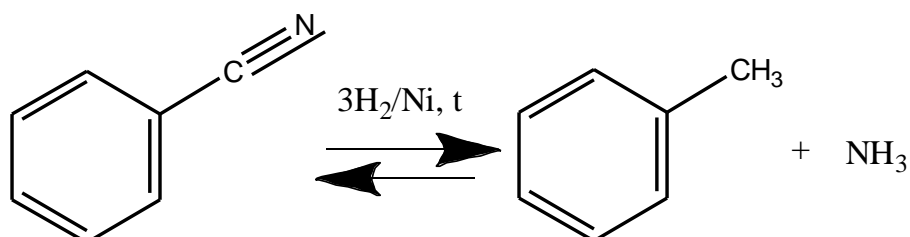
4. Триароматические углеводороды с положением атома азота в кольце гидрируются с образованием диароматических углеводородов и аммиака:



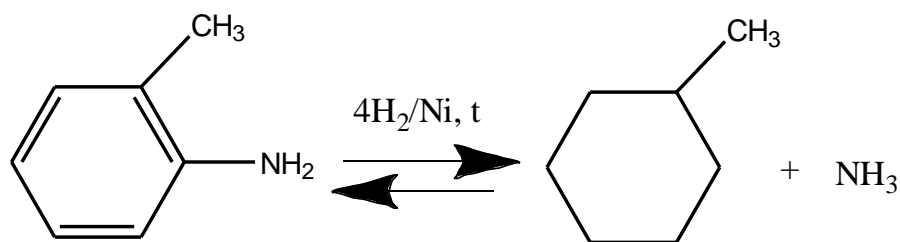
5. Алкилзамещенные нитрилы гидрируются по схеме:



6. Ароматические нитрилы гидрируются до моноароматических углеводородов и аммиака:



7. Ароматические амины гидрируются с образованием циклопарафинов и аммиака:



Как видно из приведенных схем, началом всех реакций является гидрирование гетероциклического кольца [12], после происходит разрыв гидрированного кольца в различных положениях с образованием смеси аминов. Следующая стадия – дальнейший гидрогенолиз с образованием ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями, парафиновых углеводородов и свободного аммиака.

Однако при гидроочистке азот удаляется с большим трудом в связи с высокой устойчивостью азоторганических соединений нефти.

### 1.2.3 Влияние технологических параметров на процесс

К основным рабочим параметрам гидроочистки относятся: температура, парциальное давление водорода, удельная скорость подачи сырья. Увеличение температуры и парциального давления водорода влечет за собой повышение глубины очистки и расхода водорода. Увеличение давления также повышает насыщение водородом и уменьшает коксообразование. При возрастании удельной скорости подачи сырья снижается глубина превращения и расход водорода, а также уменьшается коксообразование. Несмотря на увеличение глубины очистки с увеличением температуры, процесс не проводится при излишне высоких температурах, ввиду повышенного коксообразования. Рассмотрим подробнее основные факторы, влияющие на процесс [13]:

**Сырье.** В сырье, поступающем на установку гидроочистки, содержание влаги не должно превышать 0,02 – 0,03 % мас., так как оно влияет на прочность катализатора, усиливает интенсивность коррозии. Сырье не должно содержать механических примесей, так как, попадая в реактор, они скапливаются на

катализаторе, снижая тем самым эффективность его работы. Во избежание поликонденсации непредельных и кислородных соединений, содержащихся в сырье, за счет контакта последнего с кислородом воздуха, снабжение установок гидроочистки сырьем следует организовывать по схеме прямого питания или хранить его в промежуточных сырьевых парках в резервуарах под «подушкой» инертного газа. Контакт сырья с кислородом воздуха может привести к образованию отложений в системе реакторного блока (теплообменниках, компрессорах, реакторах).

**Температура.** Оптимальным для реакции гидроочистки является интервал температур 260 – 420 °С. Ниже 260 °С реакция обессеривания протекает слабо, выше 420 – усиливаются реакции крекинга и коксования. При работе установки в конце пробега катализатора поддерживают более высокую температуру, так как повышение температуры компенсирует падение активности катализатора.

**Давление.** Общее давление в системе колеблется от 2,5 до 6 МПа, парциальное давление водорода составляет 1,5 ÷ 3,7 МПа. С утяжелением сырья возрастает в нем непредельных углеводородов, а значит и парциальное давление водорода в водородсодержащем газе на входе в реактор должно увеличиваться, что приводит к улучшению степени очистки сырья, уменьшению коксообразования, увеличению срока службы катализатора.

**Кратность подачи (циркуляции).** Кратность водорода к сырью – это стандартная мера объемной скорости циркуляции водорода в реакционной системе относительно объемной скорости подачи сырья [14]. Кратность циркуляции водородсодержащего газа колеблется при 0 °С и 0,1 МПа от 200 до 700 объемов газа к одному объему сырья. При гидроочистке дистиллятов с высоким содержанием непредельных углеводородов или смолистых веществ соотношение циркуляционного газа и сырья наибольшее. Повышение кратности циркуляции способствует увеличению длительности безрегенерационного пробега установки.

**Объемная скорость.** Объемная скорость колеблется от 1 до 10 ч<sup>-1</sup> и зависит как от качества исходного сырья, так и от требуемой степени очистки. При очистке вакуумного газойля объемная скорость составляет 1 ч<sup>-1</sup>.

**Тепловой эффект реакции.** Реакция гидрирования непредельных ароматических и серосодержащих соединений сопровождается выделением теплоты. При гидроочистке топлив с высоким содержанием непредельных, а также тяжелых топлив тепловой эффект реакции достигает 260 – 500 кДж/кг. Для отвода избыточной теплоты из реакционной зоны применяют подачу в реактор между слоями катализатора холодного циркуляционного газа или смеси холодного газа и холодного жидкого нестабильного продукта гидроочистки (гидрогенизата).

**Расход водорода.** Водород при гидроочистке расходуется на гидрирование, растворение и отдув. Расход водорода на гидрирование зависит в наибольшей степени от содержания непредельных углеводородов, а также смол в сырье и колеблется от 0,1 % на прямогонный бензин до 1,3 % на бензин коксования и вакуумный газойль. Потери водорода на растворение в жидких продуктах реакции возрастают с увеличением молекулярной массы очищаемого продукта и общего давления в системе.

### **1.3 Азотсодержащие соединения в нефтях**

Азот в виде органических соединений входит в состав практически всех нефтей и по распространенности занимает 2(3) место среди гетероэлементов нефти. Содержание азота в нефтях Западной Сибири составляет 0,1 – 0,4 % мас [15]. Известны нефти, почти не содержащие азоторганических соединений или напротив, богатые ими (1,5%, очень редко – более 1,5%). С увеличением глубины залегания нефти количество азота обычно уменьшается, что коррелирует с возрастом и глубиной катагенной превращенности нефти.

В молодых нефтях уменьшение содержания АС наблюдается лишь на значительных глубинах, в условиях повышенных температур и давлений [16].

Преобладающее количество нефтяного азота (60-90%) содержится в смолах. С асфальтенами может быть связано 2-22 % общего азота [17]. В составе нефтяных АС различают три главных типа соединений [18], проявляющих основные (производные пиридина), слабоосновные (циклические амиды ароматических аминокислот [19] и имиды) и нейтральные (производные пиррола) свойства. В отдельную группу выделяют порфирины [20].

В связи со сложным матричным составом нефтепродуктов, идентификация N-содержащих соединений, присутствующих в малых концентрациях, представляет собой сложную аналитическую задачу [21]. На долю АО приходится до 50 % АС нефтей. Структуры азоторганических соединений представлена на рисунках 1.2 – 1.4.

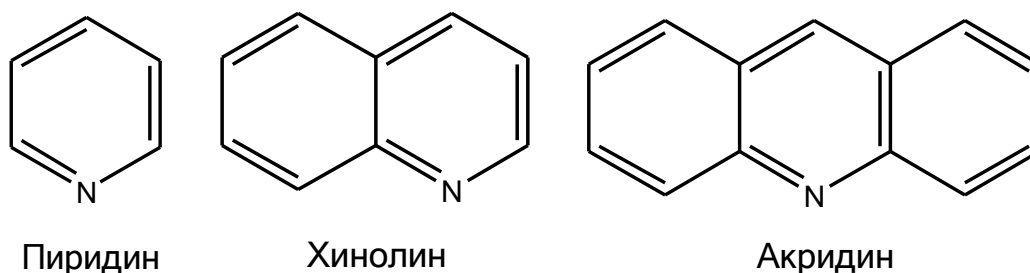


Рисунок 1.2 – Азоторганические основания

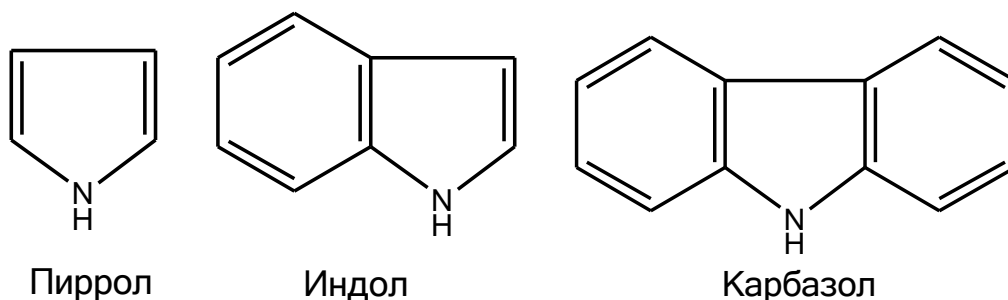


Рисунок 1.3 – Нейтральные азоторганические соединения

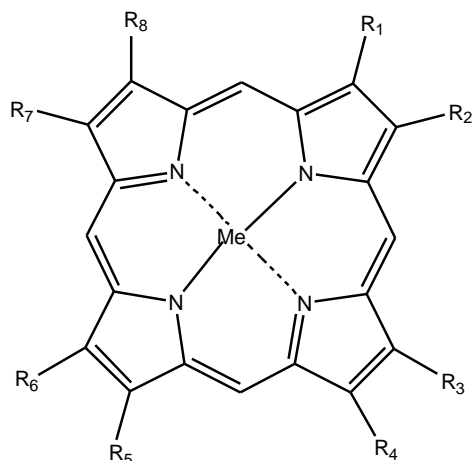


Рисунок 1.4 – Порфириновый комплекс

Азоторганические основания – наиболее хорошо изученные гетероциклические соединения с замещенным атомом азота в одном (иногда в двух) из колец, и общим числом колец до трех [22]. АО являются главными носителями основных свойств нефтяной системы. За счет не поделённой пары электронов атом азота способен выступать в качестве координирующего центра, образуя надмолекулярные структуры.

В зависимости от температуры кипения фракции АС могут иметь широкое молекулярно-массовое распределение. Чем легче фракция, тем меньше в ней содержится подобных структур. Большинство АС концентрируются в тяжелых нефтяных дистиллятах. Тяжелые нефтяные фракции являются резервом углубления переработки и повышения степени квалифицированного использования нефтяного сырья. Однако на сегодняшний день нет четкого представления о структуре высокомолекулярных АО, определяющей их поведение в термических и термокаталитических процессах нефтепереработки [23].

Массовое содержание общего азота в асфальтенах колеблется в пределах от 0,62 до 2,97 %, что в 4-30 раз превышает его содержание в соответствующих исходных нефтях. Доля основного азота в асфальтенах от 16 до 60 % от общего [24].

В большинстве случаев концентрация общего азота в смолах меньше, чем в асфальтенах; а доля основного азота в составе общего азота смол составляет от 10 до 58%, что также больше, чем в исходных нефтях.

В маслах содержание общего азота в 2-4 раза меньше (0,01-0,08 % мас.) чем, в нефти, а доля основного азота не превышает 4 – 31 % от общего [25].

Нефтяные АО разделяют на высокомолекулярные и низкомолекулярные соединения. Высокомолекулярные АО входят в состав САВ и при разгонке нефти концентрируются в высококипящих фракциях. Они могут составлять до 90 % от суммы основных азотистых компонентов нефтей [26].

Содержание в нефтях низкомолекулярных оснований сравнительно невелико, тем не менее, они занимают особое место среди АО. Низкомолекулярные основания концентрируются в дистиллятных нефтяных фракциях, подвергающихся каталитической переработке. Являясь термически и химически устойчивыми соединениями при одновременной высокой химической активности, они блокируют активные центры катализаторов и снижают эффективность процессов каталитического облагораживания сырья, качество и эксплуатационные характеристики горюче-смазочных материалов, а образующиеся от их использования продукты ухудшают экологическую среду [27].

На данный момент в нефти и нефтепродуктах идентифицировано около 200 структур индивидуальных АО, которые в основном представлены пиридином, хинолином и их алкил-, нафтено- и бензопроизводными [16]. Содержание алкилпроизводных как правило уменьшается с увеличением температуры кипения фракций, содержание бензпроизводных – увеличивается. В составе нефтяных остаточных фракций преобладают полициклоароматические АО [28].



## Глава 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Объект исследования

Объектом исследования являются образцы вакуумного газойля отобранные до (НВГ) и после секции гидроочистки (ГВГ) производства глубокой переработки нефти (ППН), полученные из смеси Казахстанской и Западно-Сибирской нефти.

Для данных образцов были определены общие физико-химические характеристики, а также выделены концентраты целевых соединений азотистых оснований для дальнейшего исследования.

### 2.2 Выделение и разделение азоторганических оснований

#### 2.2.1 Выделение высокомолекулярных оснований

Нефтепродукты обладают сложным строением. В связи с большим разнообразием проявляемых АС свойств, полное их выделение весьма проблематично. Основные задачи, решаемые при исследовании АС:

- полное выделение АС;
- сохранение их нативных свойств;
- дифференцирование по химическим типам и ММ;
- доступность и простота аппаратного оформления;
- минимальные временные и материальные затраты.

Общие принципы выделения АС для аналитических целей основываются на экстракционно-хроматографических методах и их модификациях [29]. Современные схемы выделения и разделения АС основываются на сочетании нескольких методов, селективных к определенному типу азааренов.

Дифференцированное выделение АО Выделение АО из образца вакуумного газойля проводили по схеме [2], включающей осаждение высокомолекулярных оснований барботированием образца сухим газообразным

хлористым водородом, с последующим разделением осажденных соединений путем экстракции Сокслета на гексанрастворимые (К-1) и негексанрастворимые (К-2) высокомолекулярные АО. Низкомолекулярные АО выделяли путем экстракции рафината уксуснокислым раствором серной кислоты (К-3) [29].

Газообразный HCl получали путем равномерного дозирования 49 г концентрированной серной кислоты к 53 г сухого хлористого аммония. Поток газообразного HCl барботировали через образец (100,0±0,1 г), разбавленные в 3-4 раза гексаном в течение 90 мин при комнатной температуре и при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (Рисунок 2.1).

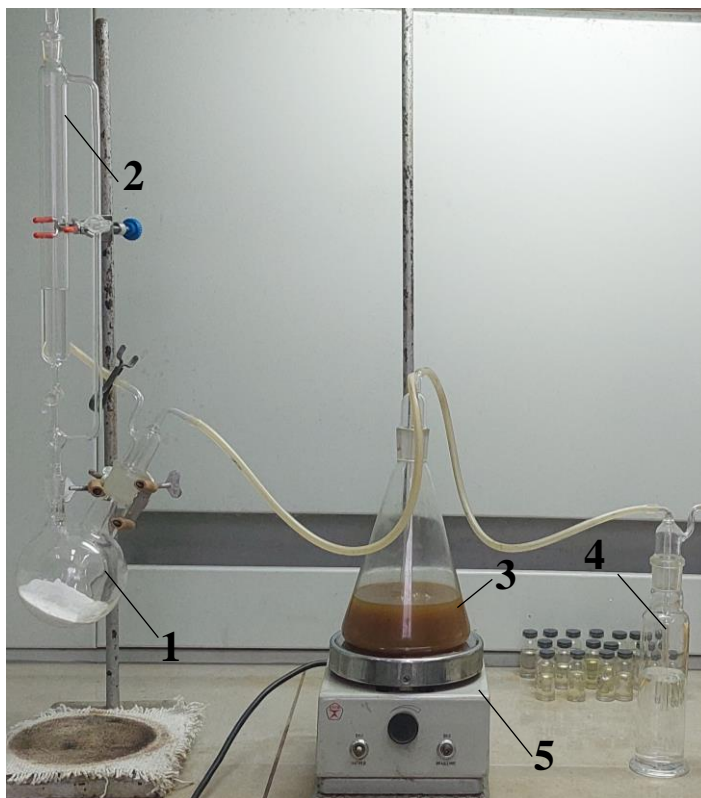


Рисунок 2.1 – Экспериментальная установка: 1 – двугорловая колба с хлоридом аммония; 2- делительная воронка для дозирования  $H_2SO_4$ ; 3 – коническая колба с образцом; 4 – склянка дрекселя для поглощения избыточного HCl; 5 – магнитная мешалка

Образовавшийся на стенках колбы черный осадок отделяли от жидкой фазы фильтрованием, промывали гексаном от рафината. Сухой осадок

растворяли в 50 мл хлороформа и разлагали с 50 мл 10%-ного водного раствора КОН при кипячении в колбе с обратным холодильником в течение 30 минут.

Органический раствор регенерированных АО отделяли, промывали водой до рН 7, сушили над безводным сульфатом натрия и отгоняли растворитель.

Концентрат высокомолекулярных АО, представляющий сложную смесь соединений, разделяли методом горячей экстракции в аппарате Сокслета. Вначале вымывали растворимые в гексане соединения, затем оставшиеся компоненты растворяли в хлороформе. Растворители отгоняли, концентраты сушили до постоянной массы.

В результате получали гексанрастворимые (К-1) и негексанрастворимые (К-2) высокомолекулярные соединения.

Полученные концентраты были охарактеризованы комплексом аналитических методов, включающим анализ элементного и функционального состава, измерение молекулярных масс, ИК-спектроскопию и структурно-групповой анализ (СГА).

Преимущество метода заключается в малых временных и материальных затратах, а также полученные концентраты сохраняют свойства АО и практически не изменяют состав. Данный метод позволяет достичь высокую эффективность и селективность выделения АО из нефтей и нефтяных фракций.

### 2.2.2 Выделение низкомолекулярных оснований

Для экстракции низкомолекулярных АО готовили водно-уксуснокислый раствор серной кислоты с соотношением  $H_2SO_4:CH_3COOH:H_2O$ , равным 25:60:15 % мас. К гексановому раствору рафината мальтенов или смол, освобожденному от высокомолекулярных соединений, добавляли экстрагент в количестве 40-50 % от массы нефтяного образца и перемешивали смесь в течение 60 минут при комнатной температуре.

Далее реакционную смесь разделяли в делительной воронке на кислотный (экстракт) и органический слой. Экстракт нейтрализовали 10%-ным водным раствором КОН до pH=7.

Регенерированные АО экстрагировали хлороформом, промывали водой, сушили над безводным сульфатом натрия и отгоняли растворитель. Концентрат низкомолекулярных оснований К-3 сушили до постоянной массы.

## 2.3 Методы исследования образцов

2.3.1 Определение структурных фрагментов молекул нефтяных оснований методом ИК-спектроскопии

Методом ИК-спектроскопии анализировали структурные фрагменты полученных концентратов. ИК-спектры регистрировали на FT-IR спектрометре « Cary 360 » в области 4000–400 см<sup>-1</sup>.

Для установления структурных характеристик изучаемых образцов идентифицировали следующие полосы поглощения [30]:

3450-3200 см<sup>-1</sup> – колебания ОН группы кислот;

3500-3400 см<sup>-1</sup> – колебания NH<sub>2</sub> группы амидов;

2926-2850 см<sup>-1</sup> – колебания СН группы насыщенных фрагментов;

2115 – валентные колебания соответствующие ароматическим карбодиамидам, полоса сильной интенсивности;

1720-1690 см<sup>-1</sup> – колебания С=О связи карбонильной группы кислот;

1650-1640 см<sup>-1</sup> – колебания С=О связи амидов;

1620–1597 см<sup>-1</sup> – колебания ароматических конденсированных структурных фрагментов;

1470–1460 см<sup>-1</sup>, 1380–1370 см<sup>-1</sup>, 1310–1300 см<sup>-1</sup> – колебания алифатических структурных фрагментов;

1426 – деформационные колебания связи N-CH<sub>3</sub>;

1030 см<sup>-1</sup> – колебания сульфоксидной группы;

870–750  $\text{cm}^{-1}$  – колебания СН группы моноциклических, полициклических ароматических структур и их замещенных;

725–720  $\text{cm}^{-1}$  – колебания  $\text{CH}_2$  группы длинных парафиновых цепочек (более 4 атомов С).

Метод ИК-спектроскопии имеет ряд преимуществ, делающих анализ эффективным для использования в исследовательских работах. Одно из важных – данный метод применим практически к любым органическим соединениям. ИК-спектр представляет собой целый ряд полос поглощения, способных качественно и количественно охарактеризовать индивидуальный состав веществ, который позволяет предположить общие химические свойства.

Стоит отметить, что все пики обладают собственной полосой поглощения и их легко отличить друг от друга, даже если сами связи имеют схожее строение. Смотря на ИК-спектр, можно интерпретировать полученные результаты, так как значение полос поглощения хорошо изучено и обозначает конкретное колебание связей. Метод является сравнительно чувствительным, однако, учитывая то, что нефтепродукты представляют собой сложные системы с большим количеством различных связей, то не всегда удастся отследить наличие тех или иных колебаний.

Так же преимуществом метода является то, что для анализа пробы требуется небольшое количество вещества, а само вещество после анализа сохраняется неизменным.

Однако ИК–спектроскопия имеет свои недостатки. Главным недостатком является невозможность определения структур молекул непосредственно в сырой нефти. Это связано с тем, что нефть содержит множество различных соединений, характеристические полосы поглощения которых имеют близкие длины волн, что приводит к наложению полос поглощения друг на друга.

### 2.3.2 Элементный анализ

Для определения концентрации азота был выполнен элементный анализ.

Массовое содержание элементов (С, Н, S, N) определяли с помощью автоматического элементного CHNS-анализатора «Vario EL Cube». Абсолютная погрешность анализа для каждого определяемого элемента не превышала  $\pm 0,1\%$ . Содержание О – рассчитывали по разности между 100% и содержанием элементов С, Н, N, S.

Современные методы позволяют определять различные качественные и количественные показатели с помощью автоматических анализаторов. Определение элементного состава с помощью «CHNS», занимает меньше времени и сил, а получаемые результаты, мало зависят от человеческого фактора. С учетом того, что элементный анализ представляет собой важный информативный и универсальный для нефтяных продуктов метод исследования количественных показателей, его упрощение несомненно большая возможность для химических исследований.

Применение анализатора возможно для веществ практически любого агрегатного состояния. Одновременное определение содержания нескольких элементов в составе нефтепродукта делает метод более практичным, чем отдельные анализы. Стоит отметить, что если вещество легколетучее или гигроскопичное, то данный анализатор для такой цели не подходит. Помимо прочего, для анализа нужно небольшое количество вещества, что так же является несомненным преимуществом, так как количество полученных концентратов весьма невелико.

Однако на ряду с перечисленными преимуществами «CHNS» анализатора, данный метод исследования имеет ряд особенностей:

- возможность определить содержание нескольких элементов одновременно, без затраты дополнительного времени и материалов;
- высокая точность и сходимость результатов измерения;
- работа анализатора производится при достаточно высокотемпературном режиме;
- может определить содержание элементов, которых в составе исходного продукта малое количество;

-работа с анализатором не требует специального обучения и достаточно проста.

### 2.3.3 Определение средних молекулярных масс

Средняя ММ смесей химических соединений аддитивно складывается из молекулярных масс отдельных компонентов. Метод криоскопии в бензоле основан на измерении и сравнении температур застывания чистого бензола и бензольного раствора анализируемого образца. Различие в их значениях связано с концентрацией и ММ анализируемого образца [31]. Для расчета молекулярной массы пробы по формуле (2.1):

$$M = K * \frac{1}{\Delta T} * \frac{G_1}{G_2} * 1000, \quad (2.1)$$

где М – молекулярная масса пробы, г/моль;

К – табличное значение криоскопической постоянной растворителя, °С\*г/моль;

$\Delta T$  – депрессия температуры;

$G_1$  – масса пробы, г;

$G_2$  – масса растворителя, г.

Измерения проводили на установке Крион-1. Первым этапом была определена температура кристаллизации чистого бензола. Для этого в чистую вialу внесли 4 мл бензола и провели исследование на установке Крион-1. Температура кристаллизации бензола сохраняется в памяти прибора.

Далее готовили несколько растворов. Для каждого исследуемого раствора определяли температуру застывания аналогично определению для чистого растворителя.

Результатом определения является среднее из двух полученных значений молекулярной массы. Для масел и других высокомолекулярных соединений между двумя параллельными определениями допускается расхождение до  $\pm 3\%$ .

### 2.3.4 Определение структурных фрагментов концентратов методом газовой хромато-масс-спектрометрии

ГХ-МС – метод, соединивший возможности газовой хроматографии и масс-спектрометрии для идентификации и количественного определения отдельных компонентов в сложных смесях, что из себя и представляют полученные концентраты.

Метод предназначен для анализа смесей органических соединений и заключается в их разделении в колонке хроматографа с последовательным выходом компонентов из колонки в ионный источник масс-спектрометра, где происходит их ионизация.

Аналитические возможности газового хромато-масс-спектрометра превосходят простое сложение возможностей газового хроматографа и масс-спектрометра, они увеличиваются экспоненциально. Спектры, полученные с помощью масс-спектрометрического детектора, дают такую информацию о качественном составе пробы, какую не могут дать иные газохроматографические детекторы.

Анализ проводили на хромато-масс-спектрометр Хроматэк. Пробы растворяли в четыреххлористом углероде и вводилась в прибор с помощью автосамплера.



## Глава 3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1 Характеристика объектов исследования

Исходный образец негидроочищенного вакуумного газойля представляет собой вязкую темно-коричневую жидкость с голубоватым оттенком, плотность которой 903,3 кг/м<sup>3</sup>. В таблице 3.1 представлены основные характеристики исходного вакуумного газойля.

Таблица 3.1 – Характеристики исходного НВГ

Показатель	Значение
Групповой состав, % мас.	
Масла	95,85
Смолы	3,58
Асфальтены	0,57
Элементный состав, % мас.	
углерод (С)	84,75
водород (Н)	11,29
азот (N)	0,41
сера (S)	1,68
кислород (O)	1,87

Как видно наибольшее содержание из гетероатомных элементов характерно сере 1,68 % мас. Содержание общего азота, соединения которого являются объектом исследования, составляет 0,41 % мас.

Гидроочищенный образец обладает более светлым оттенком и представляет собой неоднородную гетерогенную систему, включающую белесую пену неизвестного качественного состава. В таблице 3.2 представлены основные характеристики гидроочищенного вакуумного газойля.

Таблица 3.2 – Характеристики ГВГ

Показатель	Значение
Групповой состав, % мас.	
Масла	97,38
Смолы	1,89
Асфальтены	0,73
Элементный состав, % мас.	
углерод (С)	86,78
водород (Н)	12,75
азот (N)	0,41
сера (S)	0,22
кислород (O)	0,05

Содержание серы в гидроочищенном образце вакуумного газойля снижается до 0,22 % мас. В свою очередь содержание азота не изменяется и остается равным 0,41 % мас. Но стоит отметить, что погрешность данных результатов составляет  $\pm 0,1$  % мас.

Рассмотрим результаты по определению фракционного состава, представленные в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Фракционный состав исследуемых образцов вакуумного газойля

Образец	Температура выкипания, °С				
	н.к.	10 % об.	50 % об.	90 % об.	к.к.
НВГ	242	399	422	507	542
ГВГ	310	349	418	493	540

Исходный вакуумный газойль имеет температуру начала кипения 242 °С. Бензиновая фракция отсутствует, содержание легкого газойля (200-360 °С) составляет 5,5 % мас., тяжелого газойля (>360 °С) – 94,5 % мас.

Гидроочищенный вакуумный газойль имеет температуру начала кипения равную 310 °С. Бензиновая фракция отсутствует, содержание легкого газойля 13,5 % мас., тяжелого газойля – 86,5 % мас.

Как видно по результатам определения фракционного состава вакуумный газойль после гидроочистки характеризуется большим выходом легкого газойля, выход увеличивается на 8 % мас.

### 3.2 Результаты выделения азотистых оснований

Для анализа превращения АО в процессе гидроочистки были проведены параллельные опыты с тремя образцами вакуумного газойля до и после гидроочистки, и в результате получено 18 образцов концентратов, результаты выделения концентратов представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты выделения АО

Дата отбора пробы	НВГ			ГВГ		
	Выход, % мас.			Выход, % мас.		
	К-1	К-2	К-3	К-1	К-2	К-3
██████████	██████	██████	██████	██████	██████	██████
██████████	██████	██████	██████	██████	██████	██████
██████████	██████	██████	██████	██████	██████	██████

*Примечание:* Масса всех проб, взятых для анализа равна 100 г, исходя из этого значение массы полученных концентратов и их выхода численно совпадают.

Рассчитали изменение выхода каждого типа концентратов в процессе гидроочистки как:

$$\text{Изменение выхода} = \text{Выход}_{\text{К-}i}(\text{НВГ}) - \text{Выход}_{\text{К-}i}(\text{ГВГ}).$$

Результаты изменение выхода концентратов из вакуумного газойля до и после гидроочистки представлено в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Изменение выхода концентратов

Дата отбора пробы	Изменение выхода, % мас.		
	К-1	К-2	К-3
██████████	██████████	██████████	██████████
██████████	██████████	██████████	██████████
██████████	██████████	██████████	██████████

После полученные концентраты были переданы для определения элементного состава, результаты анализа представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Результаты элементного анализа концентратов НВГ

Образец	Проба	Содержание, % мас.				
		■	■	■	■	■
НВГ	К-1	████	████	████	████	████
	К-2	████	████	████	████	████
	К-3	████	████	████	████	████

Таблица 3.7 – Результаты элементного анализа концентратов ГВГ

Образец	Проба	Содержание, % мас.				
		■	■	■	■	■
ГВГ	К-1	████	████	████	████	████
	К-2	████	████	████	████	████
	К-3	████	████	████	████	████

██████████, углеродом, водородом и серой изменяются, так как атом серы достаточно тяжелый (молекулярная масса равна 32 г/моль).



в процессе гидроочистки азотсодержащие соединения не удаляются, а претерпевают превращения до более сложных структур, чем аммиак.

### **3.3 Расчет молекулярной массы концентратов**

Молекулярные массы полученных концентратов определяли через депрессию температуры кристаллизации чистого бензола и с навеской образца.

Приготовление раствора проводили путём последовательного внесения в предварительно взвешенную колбу с крышкой ( $m_1$ ), навески образца, после чего фиксировали массу колбы и образца ( $m_2$ ), далее в эту же колбу прилили 13 мл бензола и снова записали массу ( $m_3$ ). Массу навески пробы рассчитали как:

$G_1 = m_2 - m_1$ ; а массу бензола как:  $G_2 = m_3 - m_2$ . Стоит отметить, что бензол, использованный для приготовления раствора и для измерения температуры кристаллизации в первом этапе, является одним и тем же.

Для определения температуры кристаллизации полученного раствора отобрали пипеткой 4 мл приготовленного раствора концентрата и повторили измерение, аналогичное проведенному с чистым бензолом на установке Крион-1. По окончании измерения на дисплее прибора вывели значение депрессии температуры ( $\Delta T$ ). Результаты проведенного исследования занесли в сводную таблицу (Приложение Б).

Как видно из полученных результатов, ММ концентратов, полученных из ГВГ меньше, чем концентратов из НВГ. Из этого можно сделать вывод, что в процессе гидроочистки как высокомолекулярные, так и низкомолекулярные АО подвергаются превращениям в процессе гидроочистки. Данное изменение молекулярной массы в большей степени объясняется удалением серы.

### **3.4 Структурные фрагменты концентратов, предполагаемые по результатам ИК-спектроскопии**

Для предположения структурных характеристик исследуемых образцов были сняты ИК-спектры таких объектов: концентраты, полученные из газойля до и после гидроочистки соответственно, высокомолекулярных гексанрастворимых АО (К-1) и негексанрастворимых АО (К-2), а также низкомолекулярных АО (К-3). Полученные спектры представлены в приложении В.

Сравнение ИК спектров концентратов исходного газойля и концентратов ГВГ свидетельствует, что полученные продукты содержат одинаковые структурные фрагменты, а именно такие области спектра как:

2926-2850  $\text{см}^{-1}$  – колебания СН-группы насыщенных фрагментов;

2115  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания соответствующие ароматическим карбодиамидам, полоса сильной интенсивности (сомнения);

1620-1597  $\text{см}^{-1}$  – колебания ароматических конденсированных структурных фрагментов;

1375  $\text{см}^{-1}$  – деформационные колебания связи С-СН<sub>3</sub>;

1426  $\text{см}^{-1}$  – деформационные колебания связи N-СН<sub>3</sub>;

1470-1460, 1380-1370, 1310-1320  $\text{см}^{-1}$  – колебания алифатических структурных фрагментов.

Однако наблюдаются некоторые изменения.

Для концентратов типа К-1, выделенных из НВГ, наблюдается слабая широкая полоса, соответствующая частоте приблизительно 3050  $\text{см}^{-1}$ , которая характерна для валентных колебаний СН группы в пиридинах (сильная интенсивность). Для концентратов ГВГ эта полоса исчезает.

Так же стоит отметить интенсивность пиков при частоте 1620-1597  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям ароматических конденсированных фрагментов, она меньше, чем у полученных концентратов К-2, чего и следовало ожидать из предполагаемой сконцентрированности К-1 в смолах, а К-2 в асфальтенах.

Для концентратов типа К-2, выделенных из НВГ так же наблюдается слабая широкая полоса при частоте 3050  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям СН в пиридинах.

Для концентратов К-2 из ГВГ появляется широкая полоса на частоте 3200 см<sup>-1</sup>, которая характерна для колебаний группы С=NH иминов, сопровождается полосой в диапазоне 1690-1640 см<sup>-1</sup>, соответствующей валентным колебаниям связи С=N.

Из анализа спектров концентратов низкомолекулярных АО (К-3) видно, что полученные спектры концентратов из НВГ и ГВГ накладываются друг на друга, следовательно изменения в их структуре незначительны. Данное предположение подтверждается результатами проведенной количественной оценки изменения выхода концентратов из НВГ и ГВГ, изменение которого составляет в среднем 0,01 % масс, а также изменением содержания азота, в полученных концентратах К-3, которое составляет 0,07 % мас., что в свою очередь связано лишь с изменением массового соотношения между элементами.

### **3.5 Структурные фрагменты концентратов методом газовой хромато-масс-спектрометрии**

Был проведен анализ методом газовой хромато-масс-спектрометрии полученных концентратов из газойля до и после гидроочистки.

По полученным хроматограммам (Приложение В) оценили количество соединений, входящих в состав исследуемых образцов: каждый пик соответствует индивидуальному веществу.

Как известно, нефть и нефтепродукты представляют собой сложную смесь углеводородов, полученные концентраты не исключение, чему свидетельствует большое количество пиков на полученных хроматограммах.

Проанализировав полученные хроматограммы, был установлен приблизительный углеводородный состав полученных концентратов, а также возможные азотсодержащие соединения, входящие в состав.



### 3.5.1 Высокомолекулярные гексанрастворимые азотистые основания (К-1)

Высокомолекулярные гексанрастворимые АО преимущественно представлены сложными полиароматическими структурами УВ с алкильными заместителями различной длины. Предположительно, концентраты К-1 преимущественно сконцентрированы в смолах. Стоит отметить, что в состав концентратов так же входят различные спирты (Рисунок 3.1) и серосодержащие соединения (Рисунок 3.2).

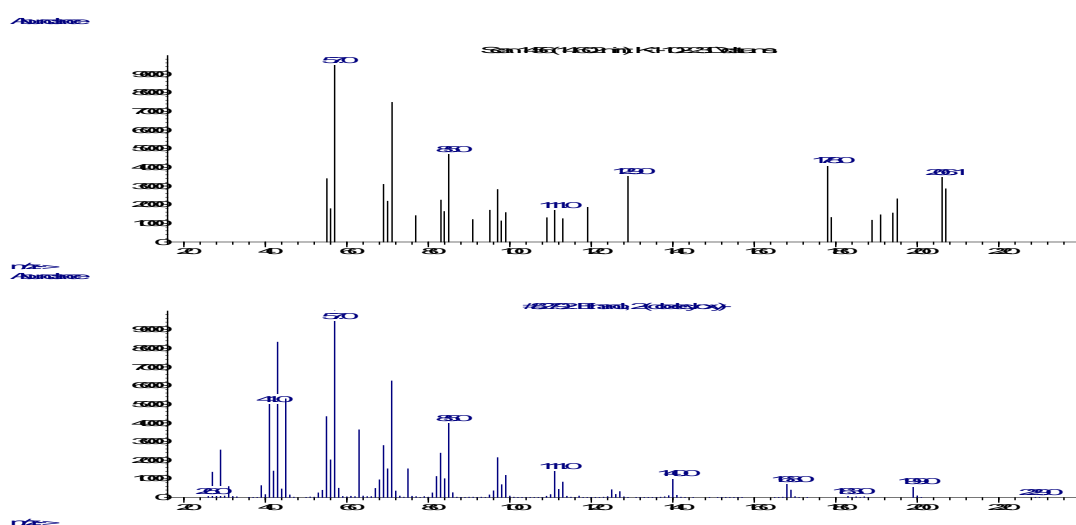


Рисунок 3.1 – Масс-спектр спирта, входящего в состав К-1 НВГ и ГВГ

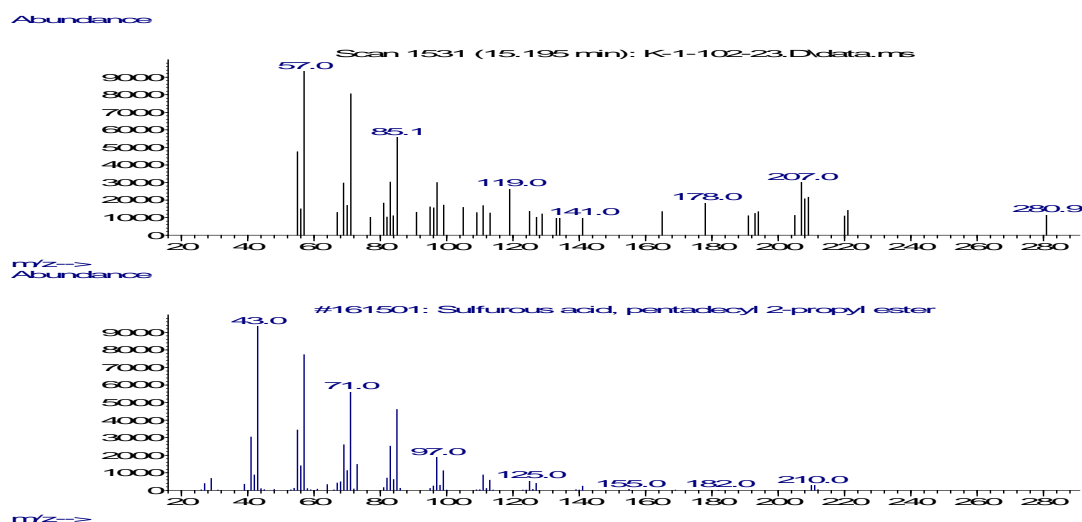


Рисунок 3.2 – Масс-спектр серосодержащего соединения из К-1 НВГ и ГВГ

Анализирую полученные пики на хроматограмме удалось установить несколько возможных азотсодержащих соединений, входящих в состав концентрата К-1.

Соединение, которое схоже с масс-спектром вещества, входящего в состав концентратов К-1 как негидроочищенного, так и гидроочищенного вакуумного газойля (Рисунок 3.2-3.3).

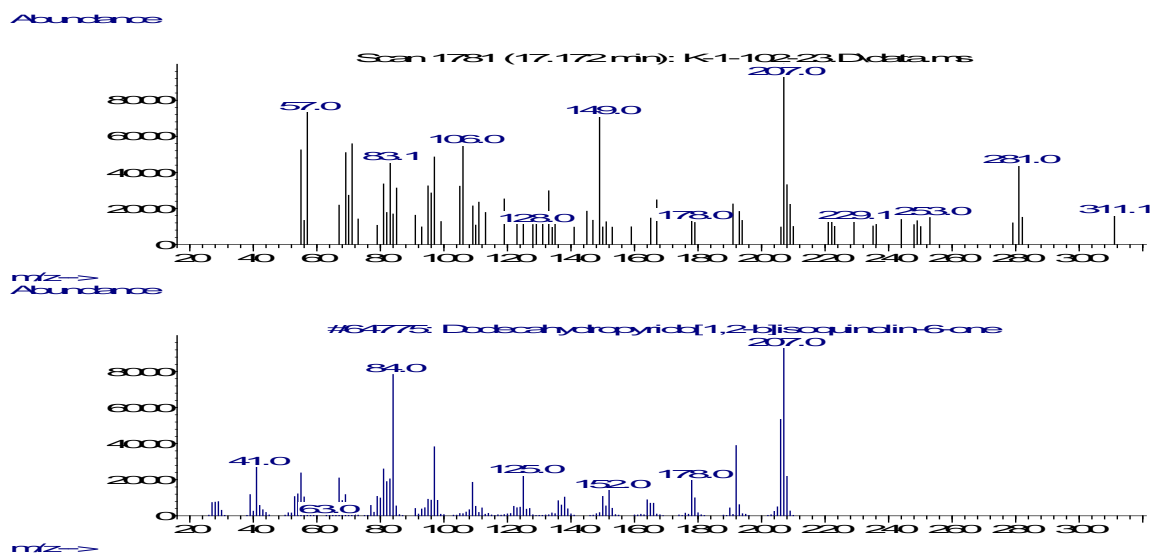


Рисунок 3.2 – Масс-спектр dodecahydro-6H-pyrido[1,2-b]isoquinolin-6-one  
К-1 НГВ и ГВГ

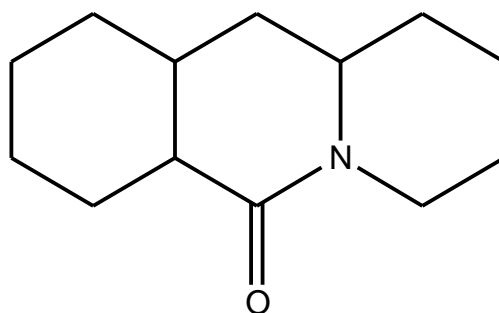


Рисунок 3.3 – Структура dodecahydro-6H-pyrido[1,2-b]isoquinolin-6-one

Данное соединение является производным дигидропиридона и относится к слабоосновным АС нефтей.

Ещё одна возможная структура азотсодержащего соединения, входящего в состав концентрата К-1 до гидроочистки представлена на рисунках 3.4-3.5.

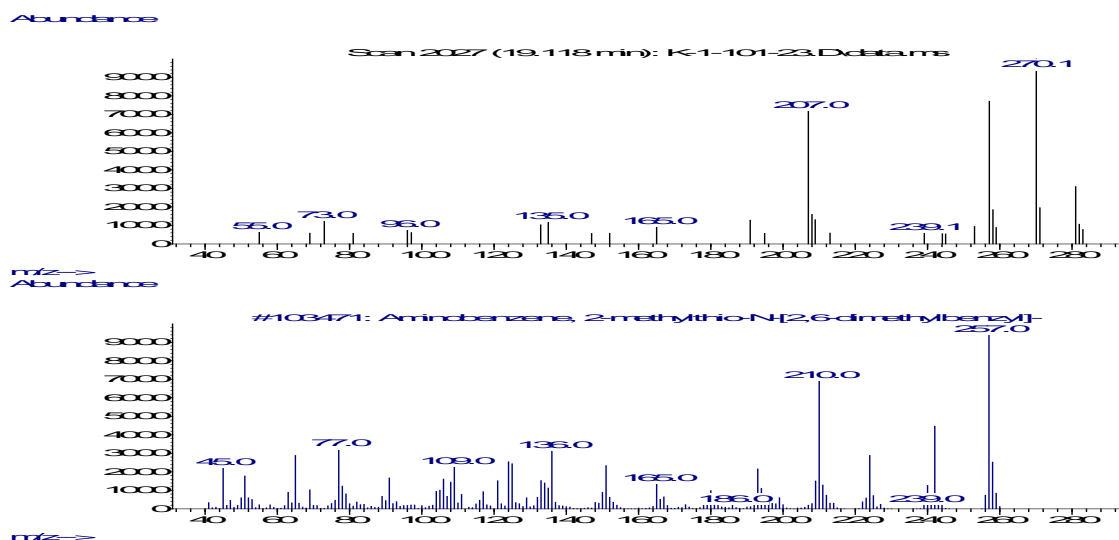


Рисунок 3.4 – Масс-спектр Aminobenzene, 2-methylthio-N-

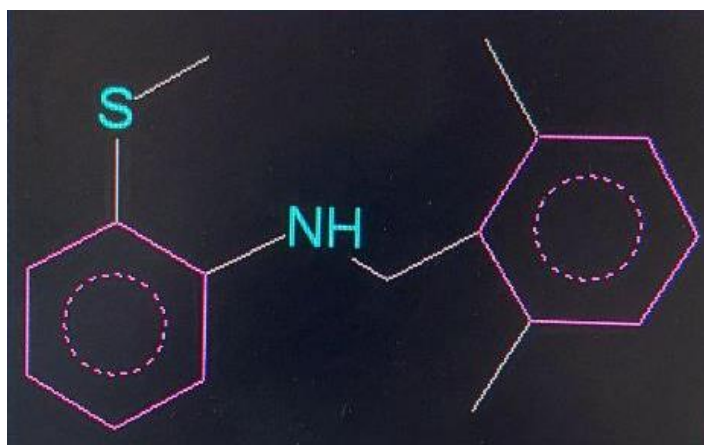


Рисунок 3.5 – Структура Aminobenzene, 2-methylthio-N-

Данное соединение является частью более сложной структуры, оно встречается лишь в концентратах К-1, полученных из негидроочищенного газойля, следовательно, можно предположить, что данное соединение подвергается гидрогенолизу, а именно сера, входящая в его состав, и оно превращается в более простую структуру азотсодержащего соединения.

Рассмотрим возможные структуры соединений концентрата К-1, полученного из гидроочищенного вакуумного газойля.

Первое соединение, схожее с масс-спектром полученного концентрата представляет из себя нейтральное азотсодержащее соединение нефти (Рисунок 3.6-3.7).

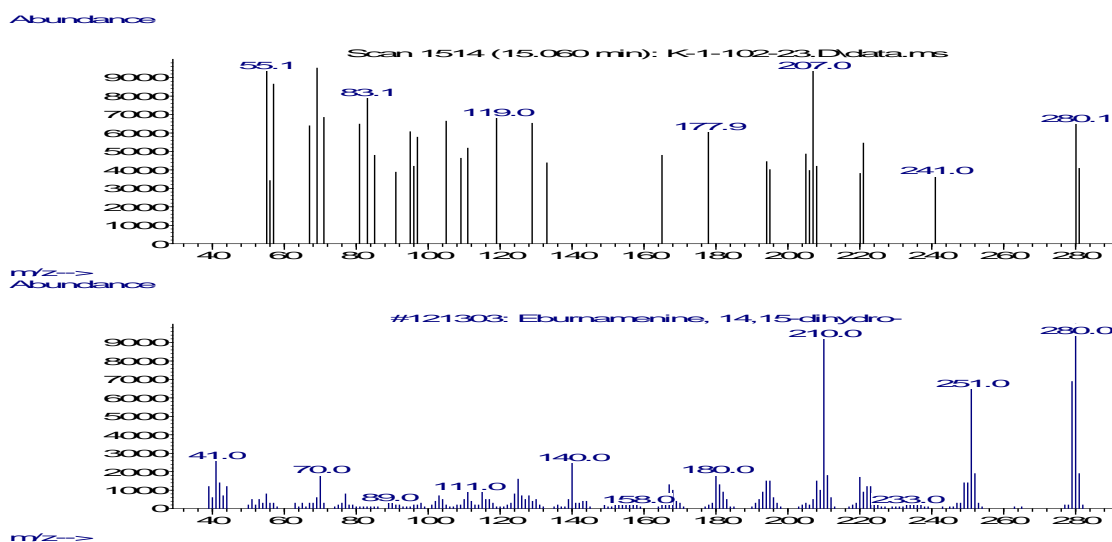


Рисунок 3.6 – Масс-спектр Eburnamenine, 14, 15 – dihydro-

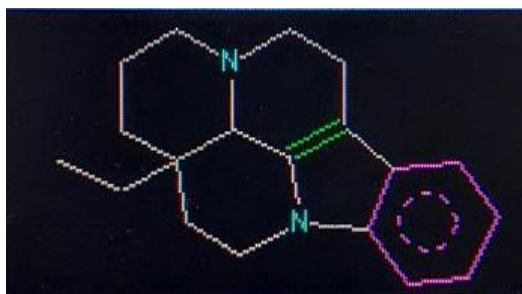


Рисунок 3.7 – Структура Eburnamenine, 14, 15 – dihydro-

Следующая структура, которую удалось установить в составе К-1, представляет собой азотистое основание (производное пиридина), в состав которого помимо прочего входят атомы хлора (Рисунок 3.8 -3.9).

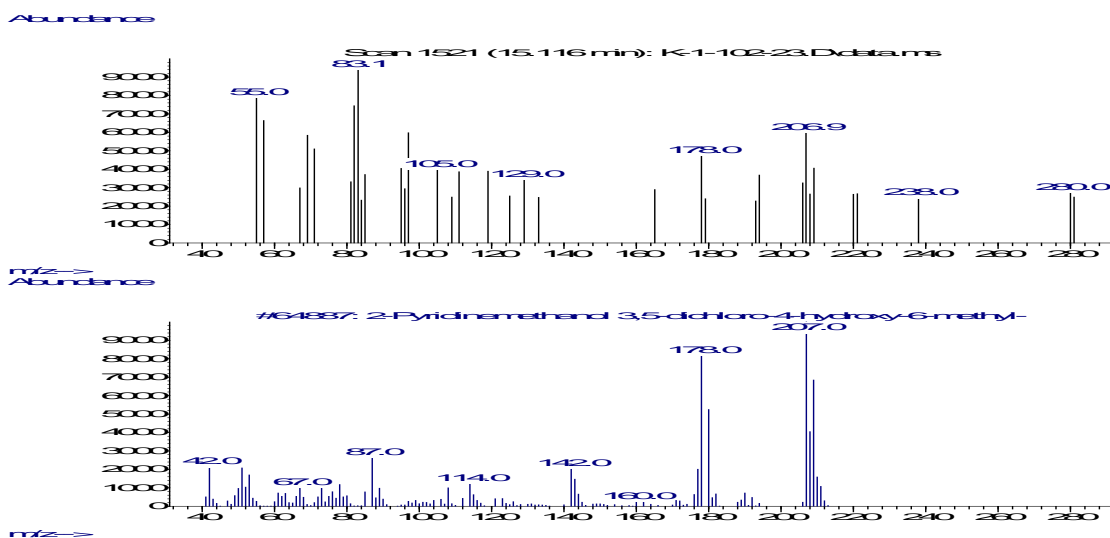


Рисунок 3.8 – Масс-спектр 2-Pyridinemethanol 3,5 – dichloro –

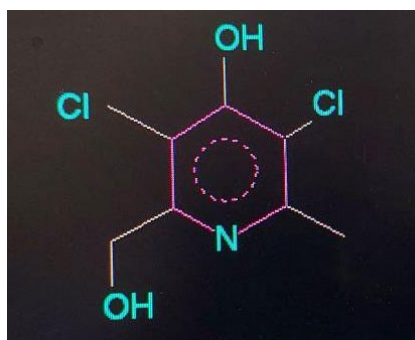


Рисунок 3.9 – Структура 2-Pyridinemethanol 3,5 – dichloro –

Вероятнее всего, данное соединение так же входит в состав К-1 из НВГ, но в связи с его небольшой концентрацией его сложно идентифицировать, и возможно, для хроматограммы К-1 из НВГ этот пик был меньшей интенсивности, и он был просто пропущен. Входящие в состав атомы хлора можно объяснить тем, что выделение высокомолекулярных АО проводили путем их экстрагирования сухим газообразным хлористым водородом.

Еще одна возможная структура, содержащаяся в К-1, которая представляет собой слабоосновное АС представлена на рисунке 3.10-3.11.

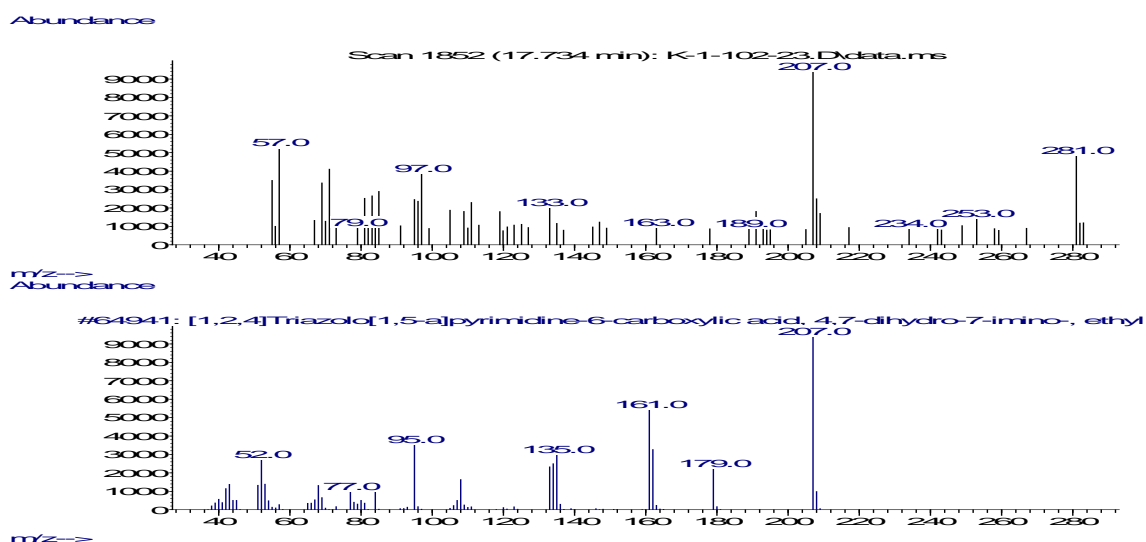


Рисунок 3.10 – Масс-спектр Triazolo[1,5 – a]pyrimidine-6-carboxylic acid, 4,7 - dihydro-

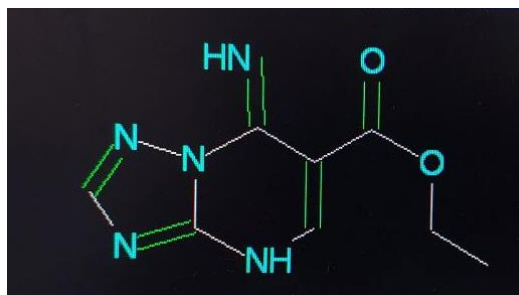


Рисунок 3.11 – Структура Triazolo[1,5 – a]pyrimidine-6-carboxylic acid, 4,7 - dihydro-

Последнее возможное соединение, входящее в состав К-1 после гидроочистки, которое удалось идентифицировать, также является слабоосновным азотсодержащим соединением (Рисунок 3.12 – 3.13).

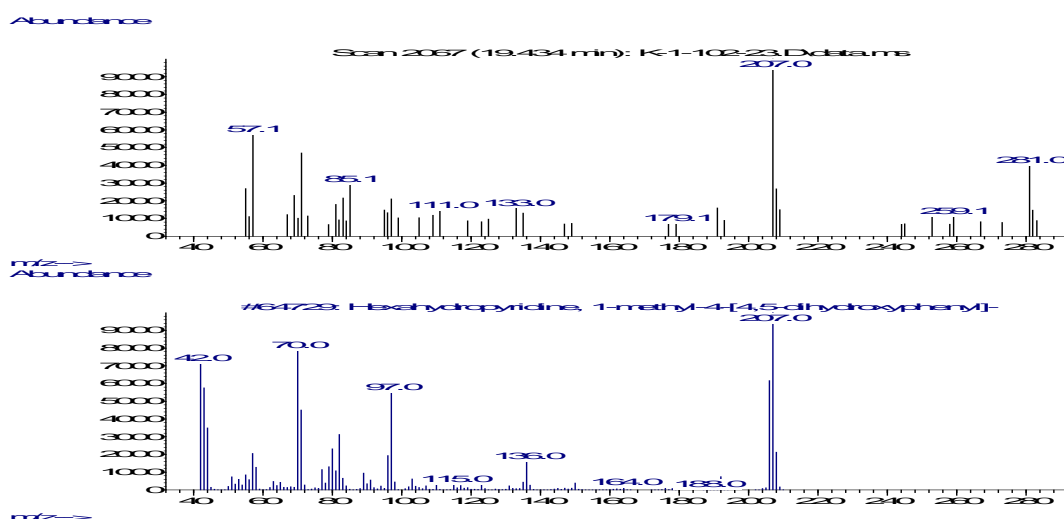


Рисунок 3.12 – Масс-спектр Hexahydropyridine, 1-methyl-4-

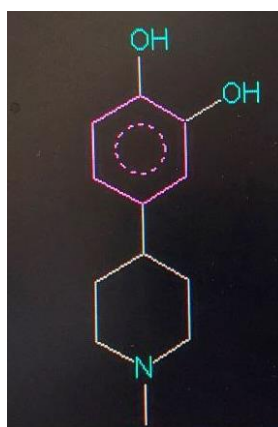


Рисунок 3.13 – Структура Hexahydropyridine, 1-methyl-4-

### 3.5.2 Высокомолекулярные хлороформрастворимые азотистые основания (К-2)

Высокомолекулярные хлороформрастворимые АО преимущественно представлены сложными полиароматическими структурами УВ с алкильными заместителями различной длины. Стоит отметить, что количество ароматических колец, входящих в состав полиароматических структур больше, чем у концентратов типа К-1. Предположительно, концентраты К-2 преимущественно сконцентрированы в асфальтенах. Так же помимо исследуемых азотсодержащих соединений в состав концентратов входят другие гетероатомные соединения, а именно спирты, карбоновые кислоты и сернистые соединения (Рисунок 3.14-3.15).

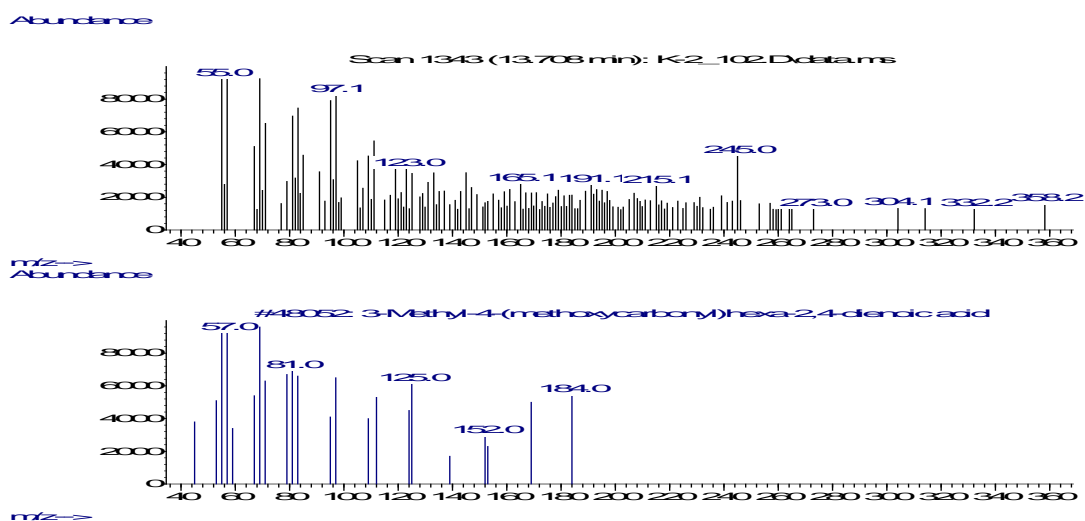


Рисунок 3.14 – Масс-спектр кислородсодержащего соединения К-2

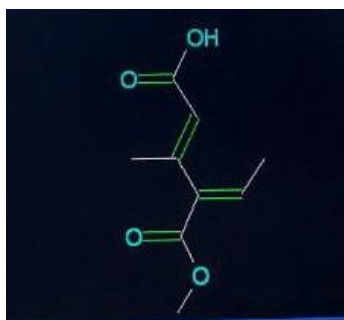


Рисунок 3.15 – Структура кислородсодержащего соединения К-2

Первая возможная структура азотсодержащего соединения, входящего в состав концентрата К-2, полученного до гидроочистки, представлена на рисунке 3.16-3.17.

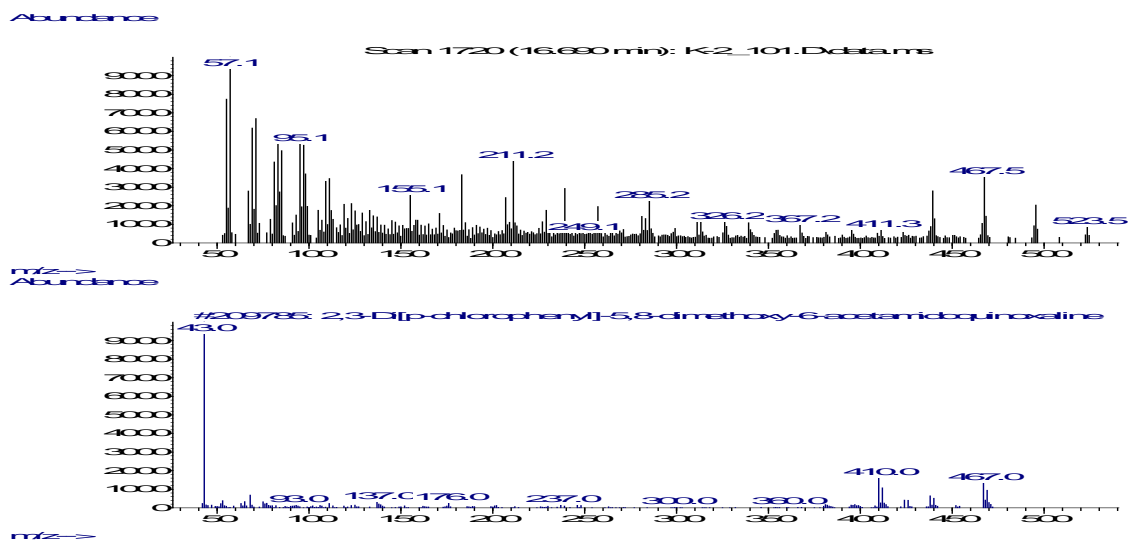


Рисунок 3.16 – Масс-спектр 2,3-Di[p-chlorophenyl]-5,8-dimethoxy-6-acetamidoquinoline

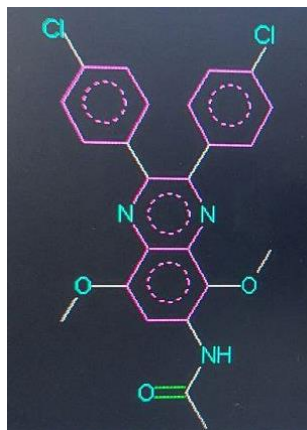


Рисунок 3.17 – Структура 2,3-Di[p-chlorophenyl]-5,8-dimethoxy-6-acetamidoquinoline

Данное соединение представляет собой слабоосновное азотсодержащее соединение. Атомы хлора, входящие в состав соединения, предположительно можно объяснить тем, что высокомолекулярные АО в ходе эксперимента экстрагировались сухим газообразным хлористым водородом.



Следующее соединение, возможную структуру которого удалось установить, в составе К-2 из НВГ так же относится к слабоосновным азотсодержащим соединениям (Рисунок 3.18 -3.19).

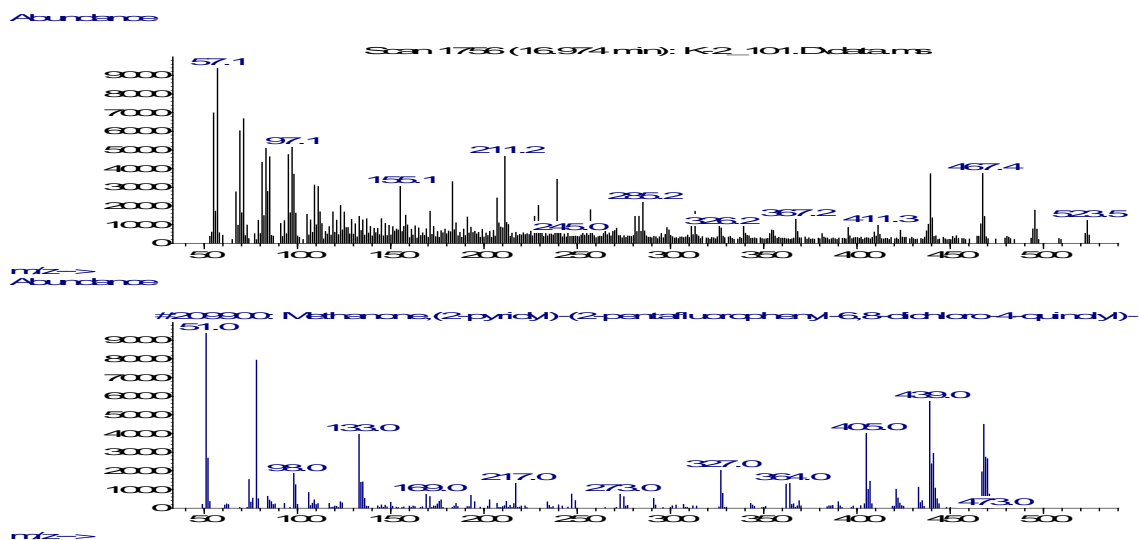


Рисунок 3.18 – Масс-спектр Methanone, (2-pyridyl)-(2-pentafluorophenyl)-

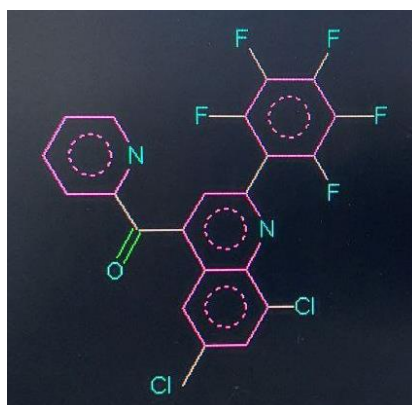


Рисунок 3.19 – Структура Methanone, (2-pyridyl)-(2-pentafluorophenyl)-

Так как данный метод анализа дает предположения о структуре соединений, можно предположить, что в составе структуры на месте фтора могут быть атомы хлора, наличие которых в концентратах было объяснено ранее.

Следующая возможная структура, входящая в состав К-2 из НВГ представлена на рисунке 3.20-3.21.

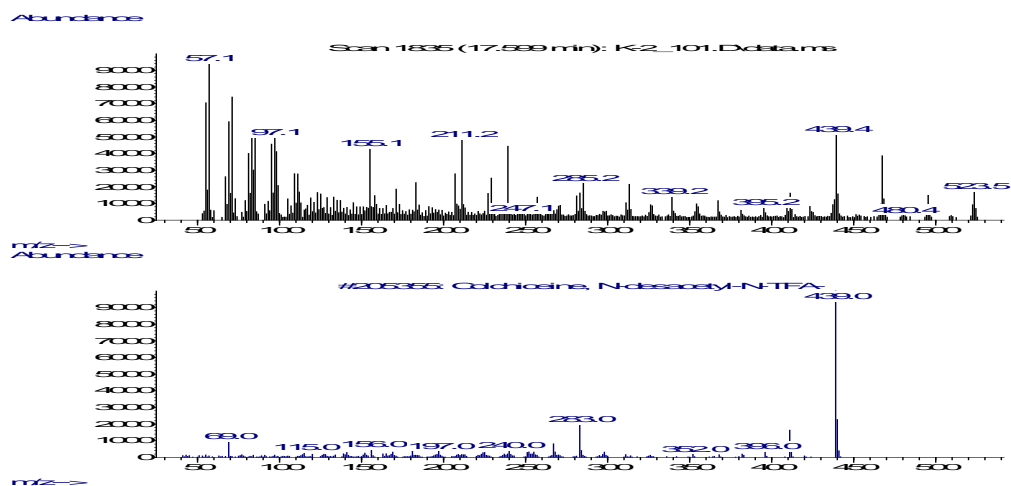


Рисунок 3.20 – Масс-спектр Colchicine, N-desacetyl-N-TFA-

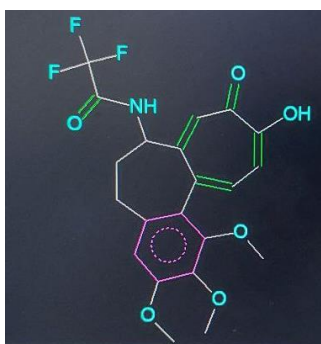


Рисунок 3.21 – Структура Colchicine, N-desacetyl-N-TFA-

Еще одна возможная структура, так же представляющая собой слабоосновное азотсодержащее соединение, представлена на рисунке 3.22-3.23.

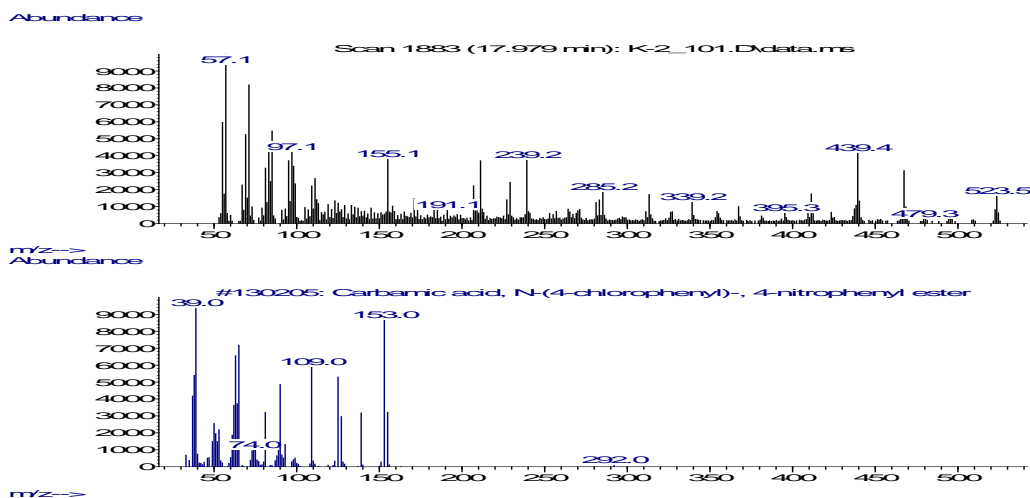


Рисунок 3.22 – Масс-спектр carbamic acid, N-(4-chlorophenyl)-4-nitrophenyl



Еще одна возможная структура в концентрате К-2 из ГВГ, так же содержит в своем составе атом серы и представляет собой слабоосновное соединение (Рисунок 3.26-3.27).

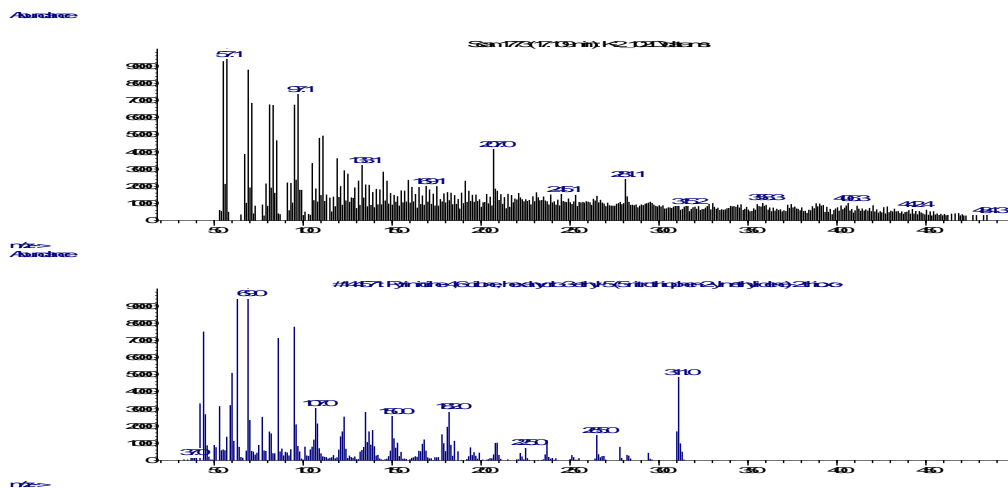


Рисунок 3.26 – Масс-спектр Pyrimidine-4,6-dione, hexahydro-3-ethyl-

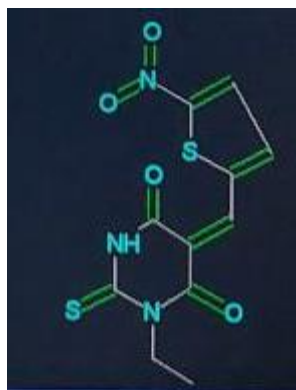


Рисунок 3.27 – Структура Pyrimidine-4,6-dione, hexahydro-3-ethyl-

### 3.5.3 Низкомолекулярные азотистые основания (К-3)

Низкомолекулярные концентраты содержат в своем составе преимущественно алифатические и нафтеновые углеводороды.

В связи с тем, что по результатам проведенного эксперимента выход концентратов типа К-3 является наименьшим, и в свою очередь, согласно элементному анализу, содержание азота в полученных концентратах так же

минимально, удалось установить всего одну возможную структуру, входящую в состав концентратов К-3 как до гидроочистки, так и после (Рисунок 3.28-3.29).

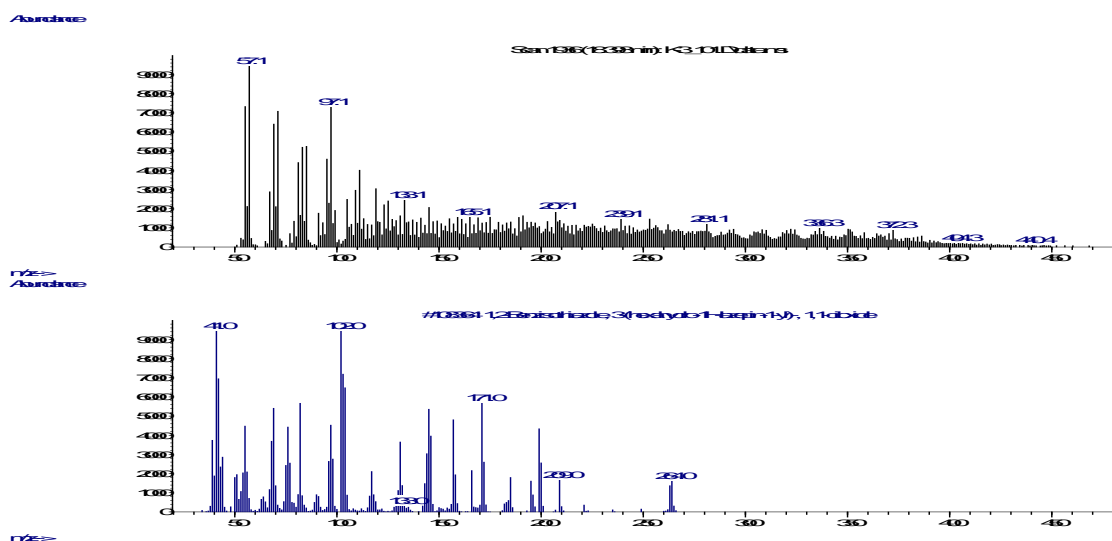


Рисунок 3.28 – Масс-спектр 1,2-Benzisothiazole, 3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-

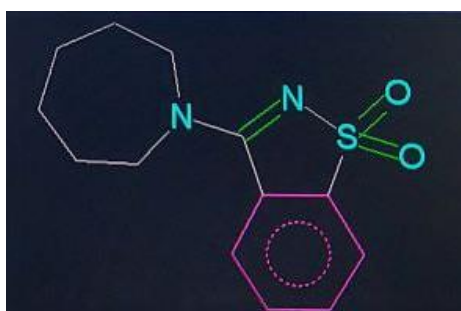


Рисунок 3.29 – Структура 1,2-Benzisothiazole, 3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-

Стоит отметить, что данная структура аналогична одной из предполагаемых структур, входящих в состав концентрата К-2 из ГВГ.

## Глава 4 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведенного эксперимента было проведено три параллельных опыта с образцами вакуумного газойля до и после установки гидроочистки и выделено восемнадцать концентратов, по шесть проб каждого из трех типов концентратов азотистых оснований: К-1 – высокомолекулярные гексанрастворимые, преимущественно сконцентрированные в смолах; К-2 – высокомолекулярные хлороформрастворимые, преимущественно сконцентрированные в асфальтенах; К-3 – низкомолекулярные.

Перед началом эксперимента предварительно были определены физико-химические свойства исследуемых образцов вакуумного газойля. Результаты вещественного и элементного анализа НВГ и ГВГ представлены в таблицах 3.1 и 3.2.

По результатам проведенного элементного анализа образцов вакуумного газойля можно сделать вывод о полноте проведенной очистки от гетероатомных соединений. Степень удаления серы составила 86,91 % мас.. В свою очередь деазотирование прошло неудовлетворительно, и, с учетом погрешности определение элементного состава, удаление азота составило не более 0,4 %мас. Из чего можно сделать вывод о высокой устойчивости азотсодержащих соединений, входящих в состав исследуемого вакуумного газойля.

Первым этапом исследования полученных концентратов была количественная оценка выхода каждого типа и его изменение при выделении из негидроочищенного и гидроочищенного сырья, а также элементный анализ полученных образцов, для установления содержания азота. Результаты проведенной оценки представлены в таблицах 3.3, 3.4 и 3.5.

Для установления зависимости в изменении получаемых концентратов из исходного и гидроочищенного сырья, а также для установления качества проводимого эксперимента по применяемой и описанной во второй главе методики выделения азотистых оснований, была проведена серия опытов. Однако после схождения всех результатов трех опытов и совпадения ИК-

спектров полученных концентратов из разных образцов НВГ и ГВГ, представленных в приложении Б, для дальнейшего исследования, а именно проведения элементного анализа и ГХ-МС были взяты пробы одного из образцов, для ресурсосбережения исследования.

Было установлено, что наибольший выход наблюдается для концентратов типа К-1, изменение выхода так же является максимальным и составляет 0,31 % мас, а изменение содержания азота в процессе гидроочистки для данного типа концентратов составляет [REDACTED].

Вторыми по выходу являются концентраты типа К-2, изменение выхода из НВГ и ГВГ составляет [REDACTED]. Содержание же азота в полученных концентратах К-2 характеризуется значением [REDACTED]. Однако это объясняется тем, что в процессе гидроочистки удаляются атомы серы, их содержание изменяется [REDACTED], в следствие этого меняется массовое соотношение между элементами, и как следствие процентное содержание азота увеличивается.

Минимальный выход был получен для концентратов типа К-3, его изменение для негидроочищенного и гидроочищенного сырья составило [REDACTED]. Содержание азота для концентрата из НВГ составляет [REDACTED], а для концентрата из ГВГ [REDACTED]. Объяснение данных результатов аналогично приведенному выше для концентратов типа К-2.

Оценив процесс гидроочистки по азотистым основаниям, можно сделать вывод, что степень удаления азота из концентратов АО составляет [REDACTED], что в сравнении с общей степенью удаления азота из исследуемых образцов вакуумного газойля является достаточно высоким показателем. Исходя из этого, можно предположить, что азотсодержащие соединения в исследуемых образцах в большей степени представлены нейтральными и слабоосновными соединениями. Следовательно, можно сделать вывод, что наиболее устойчивыми являются азотсодержащие соединения слабоосновного и нейтрального характера, а также порфириновые комплексы.

По результатам ик-спектроскопии и анализа методом газовой хромато-масс-спектрометрии, представленного в пункте 3.5, удалось установить возможные структуры, входящие в состав концентратов до и после гидроочистки.

[REDACTED]

Еще одним из возможных путей превращений азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки является деструкция сложных высокомолекулярных соединений с получением более коротких УВ цепей и гетероциклических соединений с меньшим количеством углерода и водорода в составе. Данный тип превращений более характерен для высокомолекулярных негексанрастворимых азотистых оснований, концентраты типа К-2. По полученным структурам методом ГХ-МС видно, что в состав концентратов типа К-2 входит большое количество слабоосновных АС, однако для концентрата К-2 после гидроочистки встречаются более простые структуры слабоосновных азотсодержащих соединений, которые помимо прочего содержат в своем составе серу. Исходя из этого можно предположить, что данные соединения являются продуктами превращения высокомолекулярных азотистых оснований, и подтверждают то, что слабоосновные соединения являются более устойчивыми, и препятствуют гидрогенолизу серы, входящей в их состав.



Полученные структуры для концентратов типа К-3 свидетельствуют о том, что низкомолекулярные азотистые основания претерпевают минимальные превращения в процессе гидроочистки. Стоит отметить, что в состав концентратов К-3 до и после гидроочистки так же входят слабоосновные соединения, содержащие серу, и препятствующие её гидрированию.

Подытожим, согласно проведенному исследованию, было установлено, что наименее устойчивыми из азотсодержащих соединений, входящих в состав исследуемого вакуумного газойля, являются азотистые основания, которые преимущественно представлены высокомолекулярными гексанрастворимыми АО. [REDACTED]

[REDACTED]. По результатам всех проведенных анализов можно сделать предположение, что дальнейшее гидрирование слабоосновных и нейтральных соединений до аммиака не происходит, так как при условиях проведения гидроочистки, применяемой в настоящее время данные соединения устойчивы.

## **Глава 5 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ**

В данном разделе подробно разобран коммерческий потенциал исследования и его перспективы на рынке. Проведена оценка ресурсоэффективности проделанной работы. Описан и составлен план необходимого комплекса работ с помощью методических указаний [39].

Оценка коммерческой ценности разработки является необходимым условием при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов.

Выполнение выпускной квалификационной работы проводилось в Инженерной школе природных ресурсов Национального исследовательского Томского Политехнического Университета в отделении химической инженерии. Выпускная квалификационная работа заключалась в идентификации и исследовании превращения азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки, которое проводилось в лабораториях 129, 134 и 307 2 корпуса НИ ТПУ.

### **5.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований**

#### **5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования**

На основании современных тенденций развития нефтеперерабатывающей отрасли, гипотезу о целевой аудитории для исследуемого производства можно сформулировать следующим образом:

Основным пластом, на который следует опираться, будут являться производства, основным сырьем которых выступает тяжелая битуминозная нефть. При подготовке подобного сырья для оптимизации процессов появляется необходимость подвергать тяжелые нефтяные фракции гидроочистке с упором на удаление азотсодержащих соединений.

Целевой рынок (сегмент) представляет собой однородную группу потребителей, которые имеют схожие потребности, привычки относительно товаров, представленных на рынке сбыта. Для данного проекта целевым рынком являются предприятия нефтяной отрасли.

В свою очередь, сегмент рынка – это особым образом выделенная часть рынка, группы потребителей, обладающих определенными общими признаками. Выделим два наиболее значимых критерия сегментирования, соответствующие исследуемой отрасли. Сегментируем рынок услуг по следующим критериям: вид деятельности и тип предприятия. Карта сегментирования представлена в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Карта сегментирования рынка услуг

		Вид деятельности					
		Удаление азота		Экологическая безопасность НПЗ		Безотходное производство	
Тип предприятия	Крупные						
	Средние						
	Малые						

Предприятия, предоставляющие виды услуг из таблицы 5.1, на карте сегментирования обозначены различными цветами. Ниже в таблице 5.2 представлена расшифровка обозначений.

Таблица 5.2 – Расшифровка обозначений

«Haldor Topsoe»	«UOP»	«Chevron»
-----------------	-------	-----------

Как видно из таблицы 5.1, с помощью карты сегментирования можно наглядно убедиться в том, что для наиболее высокой конверсии азота

эффективно использование новой технологии, основанной на предварительном деазотировании с последующей гидроочисткой.

Таким образом, на приведенной выше карте сегментирования показано, какие ниши на рынке услуг по предупреждению нефтяных отложений не заняты конкурентами или где уровень конкуренции низок. Как видно из карты сегментирования, наибольший интерес представляют крупные и средние компании, поэтому именно на них и стоит ориентироваться.

### 5.1.2 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.

В качестве конкурирующих решений для экстракционного метода выделения АО могут обсуждаться решения иных организаций, деятельность которых направлена на исследование данной тематики. Данный анализ проводим с помощью оценочной карты, которая отражена в таблице 5.3, где Б<sub>ф</sub>, - экстракционная методика выделения, Б<sub>к1</sub> – хроматографические методики выделения, Б<sub>к2</sub> – методы комплексообразования.

Таблица 5.3 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б <sub>ф</sub>	Б <sub>к1</sub>	Б <sub>к2</sub>	К <sub>ф</sub>	К <sub>к1</sub>	К <sub>к2</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Точность исследования	0,15	5	4	3	0,75	0,6	0,45
2. Длительность исследования	0,12	5	4	4	0,6	0,48	0,48

### Окончание таблицы 5.3

3. Простота проведения	0,1	4	3	3	0,4	0,3	0,3
4. Безопасность исследования	0,08	4	4	4	0,32	0,32	0,32
5. Эффективность метода	0,09	5	4	4	0,45	0,36	0,36
6. Энергозатраты	0,08	4	5	4	0,32	0,4	0,32
Экономические критерии оценки эффективности							
7. Стоимость определения	0,11	4	4	5	0,44	0,44	0,55
8. Срок эксплуатации	0,09	4	4	4	0,36	0,36	0,36
9. Последующее обслуживание метода	0,08	4	5	4	0,32	0,4	0,32
10. Стоимость метода	0,1	4	4	5	0,4	0,4	0,5
<b>Итого</b>	<b>1</b>	<b>43</b>	<b>41</b>	<b>44</b>	<b>4,36</b>	<b>4,06</b>	<b>3,96</b>

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

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

где  $K$  – конкурентоспособность вида;

$V_i$  – вес критерия (в долях единицы);

$B_i$  – балл  $i$ -го показателя.

Как видно из таблицы 5.3, исследуемый метод является более конкурентноспособным в сравнении с решениями под шифрами  $K_{к1}$ ,  $K_{к2}$ .

#### 5.1.3 SWOT-анализ

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

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, результаты анализа представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Матрица SWOT

Сильные стороны	Возможности во внешней среде
С1. Относительная новизна направления изучения; С2. Актуальность исследования для нефтеперерабатывающей промышленности; С3. Проведение эксперимента в лаборатории при НИИ ТПУ; С4. Высокая эффективность анализа; С5. Глубокое изучение своего направления.	В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ; В2. Массовое внедрение на НПЗ; В3. Уменьшение значимости или достоинства конкурентных разработок; В4. Повышение добычи тяжелой нефти; В5. Повышение качества подготовки нефти.
Слабые стороны	Угрозы внешней среды
Сл1. Сложность эксплуатации оборудования; Сл2. Отсутствие бюджетного финансирования; Сл3. Погрешности при проведении опытов; Сл4. Отсутствие необходимого квалифицированного оборудования.	У1. Отсутствие спроса на новые технологии; У2. Разработка аналогов методики исследования у конкурентов; У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства; У4. Рост темпов инфляции, налогов; У5. Опровержение полученных результатов в ходе экспериментов.

Второго этапа анализа состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научного исследования внешним условиям окружающей среды. Это соответствия или несоответствия должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений. В рамках второго этапа построили интерактивную матрицу проекта (Таблицы 5.5, 5.6).

Таблица 5.5 – Интерактивная матрица возможностей

Возможности проекта	Сильные стороны					Слабые стороны			
		С1	С2	С3	С4	С5	Сл1	Сл2	Сл3
В1	+	+	+	+	+	-	+	-	+
В2	-	+	+	-	+	-	+	+	-

Окончание таблицы 5.5

	B3	-	+	+	-	+	-	+	+	+
	B4	-	+		-	-	+	+	-	-
	B5	-	-		+	+	+	-	-	+

Таблица 5.6 – Интерактивная матрица угроз

Угрозы проекта	Сильные стороны					Слабые стороны				
		C1	C2	C3	C4	C5	Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
У1	+	-	-	-	-	-	+	+	-	+
У2	-	+	-	+	+	+	-	-	+	-
У3	+	-	+	-	-	-	-	-	+	-
У4	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-
У5	+	-	-	+	-	-	+	+	-	+

Анализируя данные интерактивной матрицы, можно сделать вывод о сильной корреляции В1В3С2С4С5, что позволяет нам говорить о единой природе данных возможностей.

Самой большой угрозой, согласно матрице У1С1, У1Сл1Сл2Сл4, для проекта является отсутствие спроса на новые технологии.

В рамках третьего этапа была составлена итоговая матрица SWOT – анализа, которая приведена в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Итоговая матрица SWOT-анализа

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С1. Относительная новизна направления изучения;</p> <p>С2. Актуальность исследования для нефтеперерабатывающей промышленности;</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Сложность эксплуатации оборудования;</p> <p>Сл2. Отсутствие бюджетного финансирования;</p> <p>Сл3. Погрешности при проведении опытов;</p>
--	---	--

Окончание таблицы 5.7

	<p>С3. Проведение эксперимента в лаборатории при НИИ ТПУ;</p> <p>С4. Высокая эффективность анализа;</p> <p>С5. Глубокое изучение своего направления.</p>	<p>Сл4. Отсутствие необходимого квалифицированного оборудования.</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ;</p> <p>В2. Массовое внедрение на НПЗ;</p> <p>В3. Уменьшение значимости или достоинства конкурентных разработок;</p> <p>В4. Повышение добычи тяжелой нефти;</p> <p>В5. Повышение качества подготовки нефти.</p>	<p>Сильные стороны и возможности:</p> <p>СИБ1. Высокое качество, адекватность и надежность метода;</p> <p>СИБ2. Актуальность исследования в купе с другими сильными сторонами дают большую конкурентоспособность;</p> <p>СИБ3. Ускорение в сфере научно-технических инноваций, способствующих улучшению экологической и экономической ситуации на рынке топлив.</p>	<p>Слабые стороны и возможности:</p> <p>СЛВ1. Использование предложенного метода для совершенствования уже существующих технологий;</p> <p>СЛВ2. Помощь специалистов и оборудования ТПУ в проведении исследований.</p>
<p>Угрозы:</p> <p>У1. Отсутствие спроса на новые технологии;</p> <p>У2. Разработка аналогов методики исследования у конкурентов;</p> <p>У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства;</p> <p>У4. Рост темпов инфляции, налогов;</p> <p>У5. Опровержение полученных результатов в ходе экспериментов.</p>	<p>Сильные стороны и угрозы:</p> <p>СИУ1. Продвижение программы с целью создания спроса;</p> <p>СИУ2. Создание конкурентных преимуществ готового продукта;</p> <p>СИУ3. Применение оптимальной налоговой политики;</p> <p>СИУ4. Выбор оптимального потребителя и заключение договорных отношений.</p>	<p>Слабые стороны и угрозы:</p> <p>СЛУ1. Отсутствие спроса на новые технологии производства;</p> <p>СЛУ2. Развитая конкуренция технологий производства;</p> <p>СЛУ3. Отсутствие необходимого оборудования для проведения эксперимента;</p> <p>СЛУ4. Необходимо дальнейшее проведение экспериментов для уточнения результатов.</p>

По результатам SWOT-анализа были выявлены сильные и слабые стороны проекта, а также угрозы и возможности. Так же было выявлено то, как



можно компенсировать слабые стороны проекта за счет его возможностей и нейтрализовать угрозы с помощью сильных сторон проекта. Результаты SWOT-анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках научно-исследовательского проекта.

## 5.2 Планирование научно-исследовательской работы

### 5.2.1 Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса предполагаемых работ выполняется в следующем порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- установление трудоемкости работ;
- построение графика проведения исследований;
- анализ бюджета научно-технического исследования.

Для выполнения исследования составляется перечень работ, формируется научная группа, в которой распределяются обязанности по видам работ.

Перечень этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Выбор направления исследований	Бакалавр, руководитель
	3	Проведение патентных исследований	Руководитель, бакалавр
	4	Подбор и изучение материалов по теме	Бакалавр
	5	Календарное планирование работ	Руководитель, бакалавр

### Окончание таблицы 5.8

Теоретические и экспериментальные исследования	6	Проведение теоретических расчетов и обоснований	Бакалавр, руководитель
Обобщение и оценка результатов	7	Построение и проведение эксперимента	Руководитель, бакалавр
Разработка технической документации	8	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Бакалавр
	11	Оформление результатов по социальной ответственности	Бакалавр, консультант СО
	12	Рецензирование	Руководитель
Оформление отчета по НИР	13	Составление пояснительной записки	Бакалавр
Защита научно-исследовательской работы	14	Предзащита ВКР	Бакалавр
	15	Защита дипломной работы	Бакалавр

### 5.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудовые затраты зачастую составляют основную часть стоимости разработки, поэтому важным моментом является определение трудоемкости работ каждого из участников научного исследования.

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

$$t_{ожi} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5}, \quad (5.2)$$

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

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

$t_{\max i}$  – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы, чел.-дн.;

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях  $T_{pi}$ , учитывающая параллельность выполнения работ по нескольким исполнителями.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{Ч_i}, \quad (5.3)$$

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

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

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

Для каждого этапа работы определим примерное значение минимальной и максимальной трудоемкостей и рассчитаем ожидаемую трудоемкость, после на основе полученных данных определим продолжительность одной работы. Результаты расчетов представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Определение трудоемкости работы

№ п/п	Этап работы	$t_{\min i}$ , чел.-дн	$t_{\max i}$ , чел.-дн	$t_{ожi}$ , чел.-дн	$Ч_i$ , чел.	$T_{pi}$ , раб.дн.
1	Составление и утверждение технического задания	2	5	3,2	1	3,2
2	Выбор направления исследований	4	7	5,2	2	2,6
3	Проведение патентных исследований	5	15	9	2	4,5
4	Подбор и изучение материалов по теме	15	40	25	1	25
5	Календарное планирование работ	3	5	3,8	1	3,8
6	Проведение теоретических расчетов и обоснований	10	20	14	2	7

### Окончание таблицы 5.9

7	Построение и проведение эксперимента	14	40	24,4	3	8,2
8	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	5	8	6,2	2	3,1
9	Оценка эффективности полученных результатов	4	7	5,2	1	5,2
10	Оформление экономической части	4	6	4,8	2	2,4
11	Оформление результатов по социальной ответственности	4	6	4,8	2	2,4
12	Рецензирование	5	7	5,8	1	5,8
13	Составление пояснительной записки	7	18	11,4	1	11,4
14	Предзащита ВКР	1	2	1,4	1	1,4
15	Защита дипломной работы	1	2	1,4	1	1,4

### 5.2.3 Разработка графика проведения научного исследования

Для научного исследования наиболее удобным и наглядным является построение ленточного графика проведения научных работ в форме диаграммы Ганта.

Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

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

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (5.4)$$

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:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - (T_{\text{вых}} + T_{\text{пр}})}, \quad (5.5)$$

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.

Из формулы (5.5) следует, что коэффициент календарности равен:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - (T_{\text{вых}} + T_{\text{пр}})} = \frac{365}{365 - 118} = 1,48$$

Расчетные значения, определенные по формуле (5.4), занесем в сводную таблицу 5.10

Таблица 5.10 – Временные показатели проведения научного исследования

№ п/п	Трудоемкость работ			Исполнители	Длительность работ в рабочих днях, $T_{pi}$	Длительность работ в календарных днях, $T_{ki}$
	$t_{\min i}$ , чел.-дн	$t_{\max i}$ , чел.-дн	$t_{\text{ож}i}$ , чел.-дн			
1	2	5	3,2	Руководитель	3,2	4,7
2	4	7	5,2	Бакалавр, руководитель	2,6	3,8
3	5	15	9	Руководитель, бакалавр	4,5	6,7
4	15	40	25	Бакалавр	25	37,0
5	3	5	3,8	Руководитель, бакалавр	3,8	
6	10	20	14	Бакалавр, руководитель	7	
						10,4

### Окончание таблицы 5.10

7	14	40	24,4	Руководитель, бакалавр	8,2	12,1
8	5	8	6,2	Бакалавр	3,1	4,6
9	4	7	5,2	Бакалавр, руководитель	5,2	7,7
10	4	6	4,8	Бакалавр, консультант ЭЧ	2,4	3,6
11	4	6	4,8	Бакалавр, консультант СО	2,4	3,6
12	5	7	5,8	Руководитель	5,8	8,6
13	7	18	11,4	Бакалавр	11,4	16,9
14	1	2	1,4	Бакалавр	1,4	2,1
15	1	2	1,4	Бакалавр	1,4	2,1

На основании таблицы 5.10 составили календарный план-график, наглядно показывающий продолжительность работы исполнителей (Приложение Д). Для календарного плана-графика приняты следующие обозначения (Таблица 5.11).

Таблица 5.11 – Расшифровка обозначений

Руководитель	Бакалавр	Консультант ЭЧ	Консультант СО

### 5.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям: материальные затраты НТИ; затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ; основная заработная плата исполнителей темы; дополнительная заработная плата

исполнителей темы; отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления); затраты на научные и производственные командировки; контрагентные расходы; накладные расходы.

### 5.3.1 Расчет материальных затрат НИИ

При планировании бюджета научно-техническое исследование должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением.

Расчет материальных затрат осуществляется по формуле:

$$Z_M = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{расхi} , \quad (5.5)$$

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

$N_{расхi}$  – количество материальных ресурсов  $i$ -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м<sup>2</sup> и т.д.);

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

$k_T$  – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

Величина коэффициента ( $k_T$ ), принимаем в пределах 20% от стоимости материалов. Материальные затраты, необходимые для исследования, представлены в таблице 5.12.

Таблица 5.12 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество			Цена за ед., руб.	Затраты на материалы $Z_M$ , руб.		
		Исп.1	Исп.2	Исп.3		Исп.1	Исп.2	Исп.3
Колба двугорлая 250 мл	шт.	1	1	1	1250	1500	1500	1500

## Окончание таблицы 5.12

Воронка с компенсатором давления 250 мл	шт.	1	1	1	1580	1896	1869	1869
Колба коническая 1000 мл	шт.	1	1	1	1030	1236	1236	1236
Колба круглодонная 500 мл	шт.	2	2	2	760	1824	1824	1824
Склянка Дрескеля 500 мл	шт.	1	1	1	1350	1620	1620	1620
Воронка делительная 1000 мл	шт.	1	1	1	1220	1464	1464	1464
Мерный цилиндр 100 мл	шт.	1	1	1	120	144	144	144
Мерный стакан 400 мл	шт.	4	4	4	90	432	432	432
Воронка лабораторная	шт.	3	3	3	220	792	792	792
Шланги соединительные	шт.	2	2	2	20	48	48	48
Фильтр «Синяя лента»	шт.	10	10	10	1	12	12	12
Серная кислота	л	1	1	1	134	161	161	161
Уксусная кислота	л	1	1	1	372	444	444	444
Хлорид аммония	г	150	200	180	330	374	499	411
Хлороформ	л	2	2	2	374	898	898	898
Гексан	л	3	3	3	700	2163	2163	2163
Гидроксид калия	г	100	100	100	139	167	167	167



Сульфат натрия	г	200	200	200	99	238	238	238
<b>Итого</b>						<b>15413</b>	<b>15538</b>	<b>15450</b>

Общие материальные затраты исследования составили 15413 рублей.

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

В данной статье учитываются все затраты, связанные с приобретением специального оборудования, необходимого для проведения работ по конкретной теме. Определение стоимости спецоборудования производилось по действующим прейскурантам, а в ряде случаев по договорной цене. Также были учтены затраты по его доставке и монтажу в размере 15% от его цены. Расчет затрат по данной статье представлен в таблице 5.13.

Таблица 5.13 – Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования для научных работ

№ п/ п	Наименование оборудования	Единица измерения	Количество			Цена за ед., руб	Затраты за ед., руб.		
			Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3		Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
1	Аналитически е весы	шт.	1	1	1	82207	94308	94308	94308
2	Сушильный шкаф	шт.	1	1	1	85900	98785	98785	98785
3	Роторный испаритель	шт.	1	1	1	26560 6	305447	305447	305447
4	Водяная баня	шт.	1	1	1	27324	31400	31400	31400
5	Аппарат Сокслета	шт.	1	-	1	2150	2473	-	2473
6	Магнитная мешалка	шт.	-	1	1	15450	-	17767	17767
<b>Итого</b>							<b>532413</b>	<b>547707</b>	<b>550180</b>

### 5.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы

Статья включает в себя основную заработную плату участников исследования (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату, общая заработная плата рассчитывается по формуле (5.6):

$$Z_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (5.6)$$

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

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

Основная заработная плата руководителя рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p \quad (5.7)$$

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

$T_p$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d} \quad (5.8)$$

где  $Z_m$  – месячный должностной оклад работника, руб.;

$M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

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

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

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

Баланс рабочего времени представлен в таблице 5.14.

Таблица 5.14 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Научный руководитель проекта	Бакалавр
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней - выходные дни - праздничные дни	118	118
Потери рабочего времени - отпуск - невыходы по болезни	48 0	72 0
Действительный годовой фонд рабочего времени	199	175

Месячный должностной оклад работника (руководителя):

$$Z_M = Z_{TC} \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p \quad (5.9)$$

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

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

$k_d$  – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5;

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

Тарифная заработная плата  $Z_{TC}$  находится из произведения тарифной ставки работника 1-го разряда  $Tc_1 = 600$  руб. на тарифный коэффициент  $k_T$  и учитывается по единой для бюджетной организации тарифной сетке.

Тарифный коэффициент для НР = 1,866; для С = 1,407.

В исследовательскую группу входит руководитель (преподаватель), консультанты по социальной ответственности и финансовому менеджменту, а также студент. Для расчетов принято: должностной оклад руководителя (преподавателя), согласно доступным данным, составляет 25400 рубля в месяц; должностной оклад консультантов по разделам – 12130 рублей; стипендия студента-бакалавра составляет 4000 рублей в месяц; коэффициент доплат и надбавок  $k_d = 0,15$ ; районный коэффициент для Томска  $k_p = 1,3$ ; премиальный коэффициент  $k_{пр} = 0,3$ .

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 5.15.

Таблица 5.15 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	З <sub>гс</sub> , руб.	к <sub>пр</sub>	к <sub>д</sub>	к <sub>р</sub>	З <sub>м</sub> , руб.	З <sub>дн</sub> , руб.	Т <sub>р</sub> , раб. дн.	З <sub>осн</sub> , руб.
Руководитель	25400	0,3	0,15	1,3	47879	1943	78	151554
Консультант ЭЧ	12130	0,3	0,15	1,3	22865	928	69	64032
Консультант СО	12130	0,3	0,15	1,3	22865	928	69	64032
Бакалавр	4000	0,3	0,15	1,3	6278	214	73	15622
<b>Итого</b>								<b>360272</b>

#### 5.3.4 Дополнительная заработная плата

Дополнительная заработная плата учитывает величину предусмотренных Трудовым кодексом РФ доплат за отклонение от нормальных условий труда, а также выплат, связанных с обеспечением гарантий и компенсаций (при исполнении государственных и общественных обязанностей, при совмещении работы с обучением, при предоставлении ежегодного оплачиваемого отпуска и т.д.).

Расчет дополнительной заработной платы рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}}, \quad (5.10)$$

где  $k_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной заработной платы, принятый на стадии проектирования за 0,13.

Результаты расчетов представлены в сводной таблице 5.16.

Таблица 5.16 – Общая заработная плата исполнителей

Исполнители	З <sub>осн</sub> , руб.	З <sub>доп</sub> , руб.	З <sub>зп</sub> , руб.
Руководитель	151554	19702	171256
Консультант ЭЧ	64032	8324	72356
Консультант СО	64032	8324	72356
Бакалавр	15622	3031	18653

### 5.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды

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

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из формулы:

$$З_{внеб} = k_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{доп}) \quad (5.11)$$

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

В соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 27,1 %.

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице 5.17.

Таблица 5.17 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнители	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.
Руководитель	151554	19702
Консультант ЭЧ	64032	8324
Консультант СО	64032	8324
Бакалавр	15622	3031
$k_{внеб}$ , %	27,1	
<b>Итого</b>	<b>111019</b>	

### 5.3.6 Контрагентные расходы

Контрагентные расходы включают затраты, связанные с выполнением каких-либо работ по теме сторонними организациями (контрагентами,

субподрядчиками). Работы и услуги, предоставленные сторонними организациями, отражены в таблице 5.19.

Таблица 5.18 – Контрагентные расходы на исследовательскую работу

Наименование услуги	Количество проб, шт.	Цена единицы услуги, руб.	Общая стоимость, руб.
1. Анализ на общее содержание азота	6	3100	18600
<b>Итого</b>			<b>18600</b>

### 5.3.7 Накладные расходные

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов. Их величина определяется по формуле:

$$Z_{\text{накл}} = (\sum \text{статей}) \cdot k_{\text{нр}} \quad (5.12)$$

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

Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%.

Расчет накладных расходов представлен в таблице 5.19.

Таблица 5.19 – Накладные расходы

Наименование статей расходов	Сумма расходов на статью, руб.			Σ статей, руб.			Z <sub>накл</sub> , руб.		
	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Материальные затраты НТИ	15413	15538	15450	1084422	1099841	1102226	173508	175975	176357
2. Затраты на спец. оборудование	532413	547707	550180						
3. Основная заработная плата	360272	360272	360272						
4. Дополнительная заработная плата	46705	46705	46705						

5. Отчисления во внебюджетные фонды	111019	111019	111019						
6. Расчет затрат на научные и производственные командировки	-	-	-						
7. Контрагентные расходы	18600	18600	18600						

### 5.3.8 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы (темы) является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной 86 организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научнотехнической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведено в таблице 5.20.

Таблица 5.20 – Расчет бюджета затрат НИИ

Наименование статьи	Сумма, руб.			Примечание
	Исп 1	Исп 2	Исп 3	
1. Материальные затраты НИИ	15413	15538	15450	Пункт 5.3.1
2. Затраты на спец. оборудование	532413	547707	550180	Пункт 5.3.2
3. Основная заработная плата	360272	360272	360272	Пункт 5.3.3
4. Дополнительная заработная плата	46705	46705	46705	Пункт 5.3.4
5. Отчисления во внебюджетные фонды	111019	111019	111019	Пункт 5.3.5
6. Расчет затрат на научные и	-	-	-	Отсутствуют

производственные командировки				
7. Контрагентные расходы	18600	18600	18600	Пункт 5.3.6
8. Накладные расходы	173508	175975	176357	Пункт 5.3.7
9. Бюджет затрат НТИ	1257930	1275816	1278582	

Бюджет затрат на научно-исследовательский проект, учитывая степень задействования каждого сотрудника составил 1257930 рублей.

#### **5.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования**

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

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования определяется как:

$$I_{\text{фин.р}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} \quad (5.13)$$

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

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

$\Phi_{\text{max}}$  – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта.

$$I_{\text{фин.р}}^{\text{исп1}} = \frac{1257930}{1278582} = 0,98;$$

$$I_{\text{фин.р}}^{\text{исп2}} = \frac{1275816}{1278582} = 0,99;$$

$$I_{\text{фин.р}}^{\text{исп3}} = \frac{1278582}{1278582} = 1,0.$$



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

$$I_{pi} = \sum_{i=1}^n a_i * b_i \quad (5.14)$$

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

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

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

$n$  – число параметров сравнения.

Интегральный показатель эффективности данного варианта исполнения разработки определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя и численно определяется по формуле (5.14).

Расчет интегрального показателя проводился на основании данных, представленных в таблице 5.21.

$$I_{p-исп1} = 4 * 0,05 + 5 * 0,15 + 5 * 0,2 + 5 * 0,13 + 5 * 0,15 + 4 * 0,1 + 4 * 0,05 + 4 * 0,17 = 4,63$$

$$I_{p-исп2} = 0,1 \cdot 3 + 0,2 \cdot 4 + 0,15 \cdot 4 + 0,15 \cdot 3 + 0,2 \cdot 4 + 0,2 \cdot 3 = 3,38;$$

$$I_{p-исп3} = 0,1 \cdot 4 + 0,2 \cdot 3 + 0,15 \cdot 3 + 0,15 \cdot 4 + 0,2 \cdot 4 + 0,2 \cdot 3 = 3,50.$$

Таблица 5.21 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Удобство в эксплуатации	0,05	4	3	4
2. Надежность	0,15	5	4	3
3. Экспрессность	0,2	5	4	3
4. Мягкость условий проведения	0,13	5	3	4

5. Полнота выделения АО	0,15	5	4	4
6. Трудоемкость внедрения	0,1	4	3	3
7. Экологичность	0,05	4	3	3
8. Себестоимость	0,17	4	3	4
Итого	1	4,63	3,38	3,50

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

$$I_{испi} = \frac{I_{р-исп1}}{I_{фин.р}}, \quad (5.15)$$

$$I_{исп1} = \frac{4,63}{0,98} = 4,70.$$

$$I_{исп2} = \frac{3,38}{0,99} = 3,41;$$

$$I_{исп3} = \frac{3,5}{1} = 3,5.$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных.

Сравнительная эффективность проекта ( $\mathcal{E}_{ср}$ ):

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{исп2}}{I_{исп1}} \quad (5.16)$$

В таблице 5.22 представлено определение эффективности проекта.

Таблица 5.22 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп.1	Исп. 2	Исп. 3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,98	0,99	1,0
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,63	3,38	3,5
3	Интегральный показатель эффективности	4,70	3,41	3,5
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,726	0,745

Сравнив значения интегральных показателей эффективности, можно сделать вывод, что реализация технологии в первом исполнении является более эффективным вариантом решения задачи, поставленной в данной работе с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

### **Выводы:**

В данном разделе подробно разобран коммерческий потенциал данного исследования и его перспективы на рынке. Проведена оценка ресурсоэффективности проделанной работы. Описан и составлен план необходимого комплекса работ.

Описав и проанализировав потенциальных потребителей результатов исследования, проведен SWOT-анализ и показана итоговая матрица стратегии данной работы.

Также представлены результаты планирования научно-исследовательской работы. С позиции финансовой и ресурсной эффективности, данные показатели позволяют сделать вывод, о том, что выбранный вариант исполнения эффективен.

## **Глава 6 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ**

В разделе проанализированы вопросы, по организации рабочего места в соответствии с нормами производственной санитарии, но техники производственной безопасности и охраны окружающей среды, рассмотрено рабочее место, на котором проводились научно-исследовательские работы по теме выпускной работы.

Объектом исследования являются азотсодержащих соединений нефти в пробах нефтяных дистиллятов. Материалом данного исследования выступает нефтяная фракция с пределами выкипания 350 – 500 °С, НВГ и ГВГ.

При выполнении исследования наиболее важными являются разделы, посвященные рабочему месту, так как основные опасные и вредные факторы возникают при проведении эксперимента по выделению азотсодержащих соединений из НВГ и ГВГ.

Дальнейшая работы с выделенными образцами включает в себя ряд анализов и интерпретацию полученных результатов, где наибольшее влияние имеет такой вредный фактор как перенапряжение зрительного аппарата, нервно-психическая перегрузка. Методы, используемые для анализа, позволяют определить качественный и количественный состав азотистых соединений, содержащихся в образцах.

Данная дипломная работа выполнялась в аудиториях 129, 134 и 307 расположенных на первом этаже, а также в аудитории 307, расположенной на третьем этаже учебного корпуса номер 2 Томского политехнического университета. Рабочая зона представляет собой аудиторию, оборудованную системами отопления и кондиционирования воздуха. Освещение рабочего места комбинированное – сочетание естественного света из окон и искусственного.

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

#### **6.1.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства**

Химико-аналитическая лаборатория является опасным производственным объектом, на котором производится работа с применением горючих и токсичных веществ. Федеральный государственный надзор за соблюдением трудового законодательства и иных нормативных правовых актов, содержащих нормы трудового права, осуществляется федеральной инспекцией труда в порядке, установленном Правительством Российской Федерации.

Основным документом, устанавливающим государственные гарантии трудовых прав и свобод граждан, является "Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197-ФЗ. Согласно ТК РФ, N 19 -ФЗ каждый работник аудиторий 129,134 и 307 2 корпуса ТПУ, имеет право на:

- место для работы, соответствующее требованиям охраны труда;
- обязательное социальное страхование от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний в соответствии с федеральным законом;
- получение достоверной информации от работодателя, соответствующих государственных органов об условиях и охране труда на рабочем месте, о существующем риске повреждения здоровья, а также о мерах по защите от воздействия вредных и опасных производственных факторов;
- отказ от выполнения работ в случае возникновения опасности для жизни и здоровья вследствие нарушения требований охраны труда, за исключением случаев, предусмотренных федеральными законами;
- при работах с вредными и опасными условиями труда обеспечение средствами индивидуальной и коллективной защиты в соответствии с требованиями охраны труда за счет средств предприятия;
- обучение безопасным методам и приемам труда за счет средств работодателя для исключения возможности несчастных случаев;
- внеочередной медицинский осмотр в соответствии с медицинскими рекомендациями с сохранением за ним места работы и среднего заработка во время прохождения указанного осмотра.

Помимо средства индивидуальной защиты , выдаются смывающие и (или) обезвреживающие средства согласно Приказу Минтруда России от 09.12.2014 N 997н «Об утверждении Типовых норм бесплатной выдачи специальной одежды, специальной обуви и других средств индивидуальной защиты работникам сквозных профессий и должностей всех видов экономической деятельности, занятым на работах с вредными и (или) опасными условиями труда, а также на работах, выполняемых в особых температурных условиях или связанных с загрязнением» (зарегистрировано в Минюсте России 26.02.2015 N 36213).

#### 6.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны

Рабочее место – часть помещения предприятия (организации), имеющая площадь и объем, достаточный для размещения инженера и необходимого оборудования (рабочего стола, стула, контрольно-измерительных приборов, а также справочных и рабочих материалов, инструментов, вычислительной техники и т.д.).

Рассмотрим более подробно организацию рабочего места сотрудника.

Рабочее место в аудиториях 129,134 и 307 2 корпуса Отделения химической инженерии ТПУ должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.033-78 «Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ стоя Общие эргономические требования», а также всем требованиям, представленным в разделе 6.2.1. Рабочее место, в совокупности представляет собой лабораторный стол и вытяжной шкаф. Технологический процесс включает в себя работу с нефтью и растворителями, а также работу с оборудованием.

Лаборатории оборудованы вентиляцией, водоснабжением и канализацией. Согласно гигиеническим нормам, помещение в целом и рабочее место должны быть освещены достаточно и равномерно. Полы выполнены из жаростойкой и гидрофобной керамогранитной плитки. Лабораторный столы

имеют гладкие поверхности из материалов, не сорбирующих вредные вещества и легко поддающихся очистке.

В химической лаборатории в задачи производственной санитарии входит предупреждение профессиональных отравлений, предотвращение воздействия на работающих ядовитых и раздражающих веществ, производственной пыли, шума и других вредных факторов, определение предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ в воздухе производственных помещений.

## 6.2 Производственная безопасность

6.2.1 Анализ потенциально вредных и опасных факторов, возможных на рабочем месте при проведении исследований

Производственная безопасность представляет собой систему организационных мероприятий и технических средств, уменьшающих вероятность воздействия на персонал опасных производственных факторов, вредных воздействий технологических процессов, энергии, средств, предметов, условий и режимов труда до приемлемого уровня. Необходимо выявить потенциально вредные и опасные производственные факторы, которые могут возникать при проведении исследования. Выбор факторов производится с использованием ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация». Перечень основных факторов, характерных для проектируемой производственной среды представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Потенциально опасные и вредные факторы при разработке проектного решения

Источник фактора, наименование вида работ	Факторы (согласно ГОСТ 12.0.003-2015)		Нормативные документы
	Опасные	Вредные	
1. Выделение АО ВГ;	1. Пары жидкости, воздействующие на организм работающего при соприкосновении с ним;	1. Производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими	СанПиН 2.2.4.548-96; ГОСТ 12.1.003-2014; СНиП 23-05-95;

## Окончание таблицы 6.1

2. Работа с нефтяными образцами;	с	2. Производственные факторы, связанные с чрезмерно высокой температурой материальных объектов производственной среды, могущих вызвать ожоги тканей организма человека;	параметрами воздушной среды на местонахождении работающего; 2. Повышенный уровень шума; 3. Недостаток необходимого искусственного освещения рабочей зоны;	СНиП 41-01-2003; ГОСТ 12.0.003-2015; ГОСТ 12.1.019-2017; ГОСТ 12.1.004-91; ГОСТ 12.1.005-88; ГН 2.2.5.3532-18.
3. Работа растворителями;	с		4. Производственные факторы, связанные с чрезмерным загрязнением воздушной среды.;	
4. Работа с оборудованием.	с	3. Производственные факторы, связанные с электрическим током, вызываемым разницей электрических потенциалов, под действие которого попадает работающий; 4. Утечка токсичных и вредных веществ;	5. Монотонность труда, вызывающая монотонию; 6. Длительное сосредоточенное наблюдение.	

### 6.2.2 Разработка мероприятий по снижению воздействия вредных и опасных факторов

При проведении исследования азотсодержащих соединений в аудитории 129, 2 корпуса ТПУ, основным источником потенциально вредных и опасных производственных факторов (ОВПФ) является работа с растворителями и образцами, а также общие условия организации работы. Рассмотрим описание вредных и опасных факторов, представленных выше в таблице 6.1.

1. Производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего.

Состояние микроклимата в помещении характеризуется допустимыми показателями температуры, относительной влажности воздуха и скорости движения воздуха в рабочей зоне производственных помещений с учетом периода года.

Для создания и автоматического поддержания оптимальных показателей микроклимата в аудиториях 129, 134 и 307 2 корпуса ТПУ независимо от



наружных условий в холодное время года используется система центрального отопления, в теплое время года применяется система местного кондиционирования воздуха. На рабочем месте осуществляется постоянный контроль показателей температуры и влажности воздуха с помощью термогигрометра. При необходимости проводятся проветривания помещений.

Допустимые нормы температуры и влажности воздуха в рабочей зоне производственного помещения согласно ГОСТу 12.1.005-88 представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Іб	21-23	20-24	40-60	0,1
Теплый	Іб	22-24	21-25	40-60	0,1

В аудитории проводится ежедневная влажная уборка и систематическое проветривание. Метеорологические условия производственной среды регламентируются санитарными нормами промышленных предприятий СанПиН 2.2.4.548-96. Согласно СОУТ, микроклимат аудиторий 129, 134 и 307 2 корпуса ТПУ соответствует допустимым нормам.

## 2. Повышенный уровень шума.

Человек, работающий в условиях длительного шумового воздействия, испытывает раздражительность, головную боль, головокружение, снижение памяти, повышенную утомляемость. Нарушения слуха – проблема не только здоровья отдельного работника, но и безопасности труда как его самого, так и третьих лиц. В качестве средств индивидуальной защиты для органов слуха от шума и вибрации применяются наушники, беруши.

Шум на рабочем месте лаборанта не должен превышать 60 дБл и соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.003-2014. Согласно СОУТ, уровень шума в аудиториях 129, 134 и 307 2 корпуса ТПУ не более 60 дБА и соответствует нормам.

### 3. Недостаток необходимого искусственного освещения рабочей зоны.

Недостаточное освещение рабочего места затрудняет проведение работ, ведет к снижению производительности труда и может явиться причиной несчастных случаев.

В химических лабораториях 129, 134 и 307 2 корпуса ТПУ организовано естественное освещение через светопроемы, искусственное освещение представлено комбинированной системой. Освещение должно удовлетворять СНиП 23-05-95. В таблице 6.3 представлены нормируемые параметры искусственного и естественного освещения для работы в лаборатории.

Таблица 6.3 – Параметры систем естественного и искусственного освещения на рабочем месте

Характеристика зрительной работы	Искусственное освещение, лк		Естественное освещение, КЕО, %		Совмещенное освещение, КЕО, %	
	Комбинированное освещение	Общее освещение	Комбинированное освещение	Общее освещение	Комбинированное освещение	Общее освещение
Малой точности	400	300	3	1	1,8	0,6

Согласно СОУТ освещенность в химических лабораториях 129, 134 и 307 2 корпуса ТПУ соответствует нормам.

4. Производственные факторы, связанные с чрезмерным загрязнением воздушной среды.

В случае нарушения работы вентиляции в химической лаборатории, возникает сразу ряд последствий, способных привести к вреду здоровья сотрудника или к ухудшению трудоспособности. В лабораториях 129, 134 и 307 2 корпуса ТПУ система вентиляции выполняет функцию по проветриванию помещения как с целью соблюдения температурного режима и комфортного микроклимата, так и с целью предотвращения увеличения в воздухе рабочей зоны предельно-допустимой концентрации вредных веществ.

Работа системы вентиляции регламентируется СНиП 41-01-2003 – Отопление, вентиляция и кондиционирования.

#### 5. Монотонность труда, вызывающая монотонию.

Для контроля такого характера перегрузок рекомендуются пешие прогулки до и после работы – 40–50 минут, а также перерывы в работе. При трудовой деятельности перерывы необходимы после каждого часа работы. Сумма времени отдыха зависит от установленного рабочего дня. Если установленный рабочий день составляет 8 часов, сумма времени перерыва – 50–80 минут, если рабочее время составляет 12 часов, то перерыв – 80–140 минут.

#### 6. Длительное сосредоточенное наблюдение.

Работа в исследовательской лаборатории напрямую связана с перенапряжением зрительной системы человека, вызванным длительным сосредоточенным наблюдением. Для профилактики и контроля перегрузки следует делать перерывы и выполнять специальную разминку для глаз.

7. Производственные факторы, связанные с электрическим током, вызываемым разницей электрических потенциалов, под действие которого попадает работающий.

Источник возникновения фактора – электрооборудование. Воздействие фактора на организм человека: термические ожоги, механические повреждения тканей и органов, изменение состава крови.

По электробезопасности исследование выполняется в помещении без повышенной опасности (класс 01 по ГОСТ 12.1.019–2017), с наличием следующих условий:– напряжение питающей сети 220 В, частота 50 Гц;– относительная влажность воздуха не более 75 %;– средняя температура не более 35 °С.

Согласно СОУТ, состояние электрооборудования в химических лабораториях 129, 134 и 307 2 корпуса ТПУ соответствует нормам.

8. Производственные факторы, связанные с чрезмерно высокой температурой материальных объектов производственной среды, могущих вызвать ожоги тканей организма человека.

Для предотвращения возникновения пожара на рабочем месте необходимо соблюдение правил пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004-91 «Пожарная безопасность. Общие требования».

Возможность возникновения пожара обусловлена наличием на рабочем месте пользователя возгорающихся предметов (исследуемые нефтяные дистилляты, ЛВЖ, деревянный стол, стул, бумага, изоляция электрических проводов). Причиной возгорания могут быть: короткое замыкание проводов, перегрузки в сети, применение электрических ламп накаливания общего назначения и люминесцентных ламп.

9. Утечка токсичных и вредных веществ.

Класс опасности вещества определяется по таблице ПДК по ГН 2.2.5.1313-03.

Источником возникновения утечки токсичных и вредных веществ в атмосферу лаборатории может стать поломка вытяжки, некачественные колбы для хранения образцов и другие.

Согласно ГН рабочая зона представляет собой пространство высотой до двух метров над уровнем пола или площади, на которой находятся места

постоянного или временного пребывания работающих. Данные о ПДК и общий характер воздействия приведены в приложении Е.

### **6.3 Экологическая безопасность**

#### **6.3.1 Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду**

Объект исследования представляет собой тяжелую нефтяную фракцию, которая имеет особенности при утилизации, так как нефтепродукты считаются опасными отходами, а, следовательно, оказывает наибольшее влияние на литосферу.

**Воздействие на литосферу.** Опасные отходы собирают в специальных контейнерах, соблюдая установленное законодательство. Для сбора каждого типа отхода необходимо использовать специальные контейнеры, которые возвращают в место хранения опасных отходов, их предоставляет университет. Контейнеры необходимо запечатать и соответствующим образом подписать. В противном случае утилизирующие компании не примут эти контейнеры.

#### **6.3.2 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду**

При проведении эксперимента используются различные легколетучие жидкости, газы, а также проточная вода. Следовательно, процесс исследования оказывает негативное влияние на атмосферу и гидросферу.

**Воздействие на атмосферу.** Воздух производственных помещений загрязняется выбросами технологического оборудования или при проведении технологических процессов без локализации отходящих веществ. Удаляемый из помещения вентиляционный воздух может стать причиной загрязнения атмосферного воздуха. Реализуются следующие варианты защиты атмосферного воздуха: вывод токсических веществ из помещения общеобменной вентиляцией; локализация токсичных веществ в зоне их образования местной вентиляцией, очистка загрязненного воздуха в специальных фильтрах.

**Воздействие на гидросферу.** Сточные воды представляют собой любые жидкости, которые выливают в раковину. В ежедневной практике помимо воды они обычно включают водные растворы, предварительно нейтрализованные до рН от 6 до 8 и не содержащие тяжелых металлов. В процессе утилизации сточных вод должны соблюдаться предельные концентрации, принятые для бытовых сточных вод. В канализацию можно сливать только разрешенные вещества, которые не относятся к опасным веществам, являются безопасными для окружающей среды и не создают технологические помехи при работе станций водоочистки.

## **6.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

6.4.1 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.

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 нефтяного топлива при соприкосновении с огнем или реагентами для самовоспламенения. Превентивные меры по предупреждению пожара для всех помещений лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения

по ГОСТ 12.4.009-83. Лаборатория относится к производствам категории П-3 (по СП 12.13130.2009).

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

Возможные чрезвычайные ситуации при внедрении данного исследования в производство:

- техногенного характера (аварийная ситуации);
- социального характера (террористический акт);
- стихийного характера (лесные пожары, наводнения, ураганные ветры).

Также наиболее типичной ЧС будет являться ситуация техногенного характера, теоретически вызванная выходом из строя отсеков с хранением нефтяного топлива, самовозгоранием, пожаром на производстве. Под пожарной профилактикой понимается обучение пожарной технике безопасности и комплекс мероприятий, направленных на предупреждение пожаров. В каждой лаборатории должна быть составлена инструкция по пожарной безопасности, в которой указываются обязанности каждого работника по предупреждению пожаров и принятию необходимых мер к быстрой их ликвидации. Мероприятия по предотвращению чрезвычайных ситуаций согласно ГОСТу 22.0.04-97: систематическая диагностика оборудования; обслуживание и ремонт вентиляторов, вытяжных шкафов, осветительных приборов; наличие современных сигнализаций и приборов контроля в помещении для исследования; систематический инструктаж персонала; планы поддержания рабочего состояния лаборатории после чрезвычайной ситуации или катастрофы; план реагирования в случае террористических действий.

В помещении лаборатории должны быть первичные средства пожаротушения. В аварийных ситуациях, когда воздух в лаборатории внезапно оказывается зараженным ядовитыми парами или газами, оставаться в помещении для ликвидации последствий аварии только в противогазе, при

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

Аудитории 129, 134 и 307 2 корпуса ТПУ оснащены всеми первичными средствами пожаротушения.

### **Выводы:**

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



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам выполнения выпускной квалификационной работы была исследована полнота проведения гидроочистки по различным гетероатомным соединениям, а именно соединениям серы и азота. Было установлено, что степень удаления атомов серы составила 86,91 % мас., для атомов азота этот показатель равен [REDACTED]. Для идентификации азотсодержащих соединений была освоена методика выделения высокомолекулярных и низкомолекулярных концентратов АО, а также методы для их качественной характеристики, позволяющие выявить закономерности в структурных особенностях.

Сравнение аналогичных по методу выделения концентратов негидроочищенного и гидроочищенного ВГ позволило оценить количественное изменение азотсодержащих соединений и предположить возможные превращения АС, протекающие в процессе гидроочистки.

Установлено, что азотистые основания [REDACTED]  
[REDACTED]  
[REDACTED]. Именно с данным типом АС происходят наибольшие превращения в процессе гидроочистки. Азотистые основания гидрируются до слабоосновных и нейтральных соединений, которые являются более устойчивыми и не подвергаются дальнейшему гидрированию при применяемых условиях гидроочистки.

Концентраты высокомолекулярных хлороформрастворимых и низкомолекулярных АО представлены в меньшей степени, и в их составе встречается большее количество слабоосновных и нейтральных АС.

Помимо структур, содержащих один гетероэлемент, в состав исследуемого вакуумного газойля также входят гетероциклические соединения, например бензотеофенохиолин.

В работе также представлены результаты планирования научно-исследовательской работы. С позиции финансовой и ресурсной эффективности, данные показатели позволяют сделать вывод, о том, что выбранный вариант исполнения эффективен.

Согласно проведенной оценки безопасности исследования было установлено, что все показатели соответствуют нормам.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Ахметов С. А. Лекции по технологии глубокой переработки нефти в моторные топлива : [учебное пособие] / С. А. Ахметов. – Спб. : Недра, 2007. – 314 с.
- 2 Радченко Е. Д. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки / Е. Д. Радченко, Б. К. Нефедов, Р. Р. Алиев. – М. : Химия, 1987. – 224 с.
- 3 Топливный регион [Электронный ресурс]. — Режим доступа: URL: <https://www.topreg.ru/informatsiya/stati-i-obzori/primenenie-vakuumnogogazoylya>. (дата обращения: 17.02.2022).
- 4 Вакуумный газойль, ВГО [Электронный ресурс] // Meleda, 2012. – URL: [http://www.meleda.com.ua/vakuumnyu\\_gazoyl\\_vgo.html](http://www.meleda.com.ua/vakuumnyu_gazoyl_vgo.html) (дата обращения: 17.04.2022).
- 5 Дик П. П. Ni-Mo катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, обеспечивающие высокий выход дизельной фракции: дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.15. - Институт катализа им. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, 2016 – 136 с.
- 6 Behbehani H. Determination of organic sulfur compound types in vacuum gas oils using GC-FID-SCD method / Behbehani H., Andari M. K. // Petroleum science and technology. – 2000. – Vol. 18. – P. 51–61.
- 7 Nour Shafil El-Gendy. Handbook of refinery desulfurization / Nour Shafil El-Gendy, James G. Speight. – CRC Press, 2016. – 476 с.
- 8 Al-Hajji A. A. Characterization of nitrogen and sulfur compounds in hydrocracking feedstocks by fourier transform ion cyclotron mass spectrometry / Al-Hajji A. A., Muller H., Koseoglu O. R. // Oil & gas science technology. – 2008. – Vol. 63(1). – P. 115–128.
- 9 Суханов В. П. Переработка нефти: Учебник для средних и проф.- техн. учебных заведений / В. П. Суханов. – 2-е изд. – М. : Высшая школа, 1979. – 335 с.

10 Климов О. В. Бифункциональные катализаторы в гидрогенизационных процессах нефтепереработки // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – Т. 19. – № 1. – С. 59–66.

11 Радченко Е. Д. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки / Е. Д. Радченко, Б. К. Нефедов, Р. Р. Алиев. – М. : Химия, 1987. – 224 с.

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

13 Н.Л.Солодова, Н.А.Терентьева. Гидроочистка топлив. Учебно–методическое пособие. ... Гидроочистка топлив: учебное пособие /Н.Л. Солодова, Н.А.Терентьева. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008.– 63 с.

14 Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа : [учебное пособие] / С. А. Ахметов. [и др.] ; под ред. С. А. Ахметова. – СПб. : Недра, 2006. – 868 с.

15 Кузнецов, Олег Александрович. Основы работы в программе Aspen HYSYS [Текст] / О. А. Кузнецов. - Москва ; Берлин : Директ-Медиа, 2015. - 152 с.

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

17 Бейко О.А. Химический состав нефтей Западной Сибири / О.А. Бейко, А.К. Головкин, Л.В. Горбунова и др. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1988. – 288 с.

18 Большаков Г.Ф. Азоторганические соединения нефти / Г.Ф. Большаков. – Новосибирск: Наука, 1988. – 216 с.

19 Торломоева А.Э. Химический состав нефти Крапивинского месторождения / А.Э. Торломоева, Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – Т. 326. – № 2. – С. 48–55.

- 20 Glauçia H. C., Prado, Yuan R., Klerk A. Energy Fuels. 2017. V. 31. P. 14.
- 21 Ганеева Ю.М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Г.В. Романов // Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – № 10. – С. 1034– 1050.
- 22 Нефть, как она есть [Электронный ресурс] // Азотсодержащие соединения нефти. URL: <https://petrodigest.ru/info/neft/elementnyj-sostavnefti/azot-v-nefti> (дата обращения: 14.03.2022).
- 23 Na L., Xiaoliang M., Qingfang Z., Chunshan S. Energy Fuels. 2010. V. 24. № 10. P. 55.
- 24 Гетероатомные соединения нефти [Электронный ресурс] // Студенческая библиотека онлайн. URL: [https://studbooks.net/2295239/matematika\\_himiya\\_fizika/azotistye\\_soedineniya\\_neftey](https://studbooks.net/2295239/matematika_himiya_fizika/azotistye_soedineniya_neftey) (дата обращения 14.04.22).
- 25 Герасимова Н.Н. Азотсодержащие основания смол тяжёлой нефти Усинского месторождения / Н.Н. Герасимова, А.С. Классен, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24. – № 6. – С. 739–744.
- 26 Дезактивирующее влияние азотистых соединений на превращения модельных углеводородов и реального сырья в условиях каталитического крекинга / Т.В. Бобкова, В.П. Доронин, О.В. Потапенко, Т.П. Сорокина, Н.М. Островский // Катализ в промышленности. – 2014. – № 2. – С. 40–45.
- 27 Багрий Е.И. Нефтехимия и защита окружающей среды / Е.И. Багрий, А.И. Нехаев // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39. – № 2. – С. 83–97.
- 28 Камьянов В.Ф. Гетероатомные компоненты нефтей / В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов, В.И. Титов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 238 с.
- 29 Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Бейко О.А., Огородников В.Д. /Выделение и фракционирование азотистых оснований из нефти. Издательство «Наука» Москва 1987 г. Том 27, № 1, стр. 32-38.

30 Самсонова Л.Г. Применение ИК и ПМР спектроскопии при изучении строения органических молекул. Методическое пособие. Томск: Изд.ТГУ, 2016. – 61 с.

31 Функциональный анализ азотистых оснований и аминов и групповой анализ азотистых соединений нефти. Н.Н. Безингер, Г.Д. Гальперн/Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных, - Издательство «Академия наук СССР» Москва 1960 – с. 141- 169.

## Приложение А

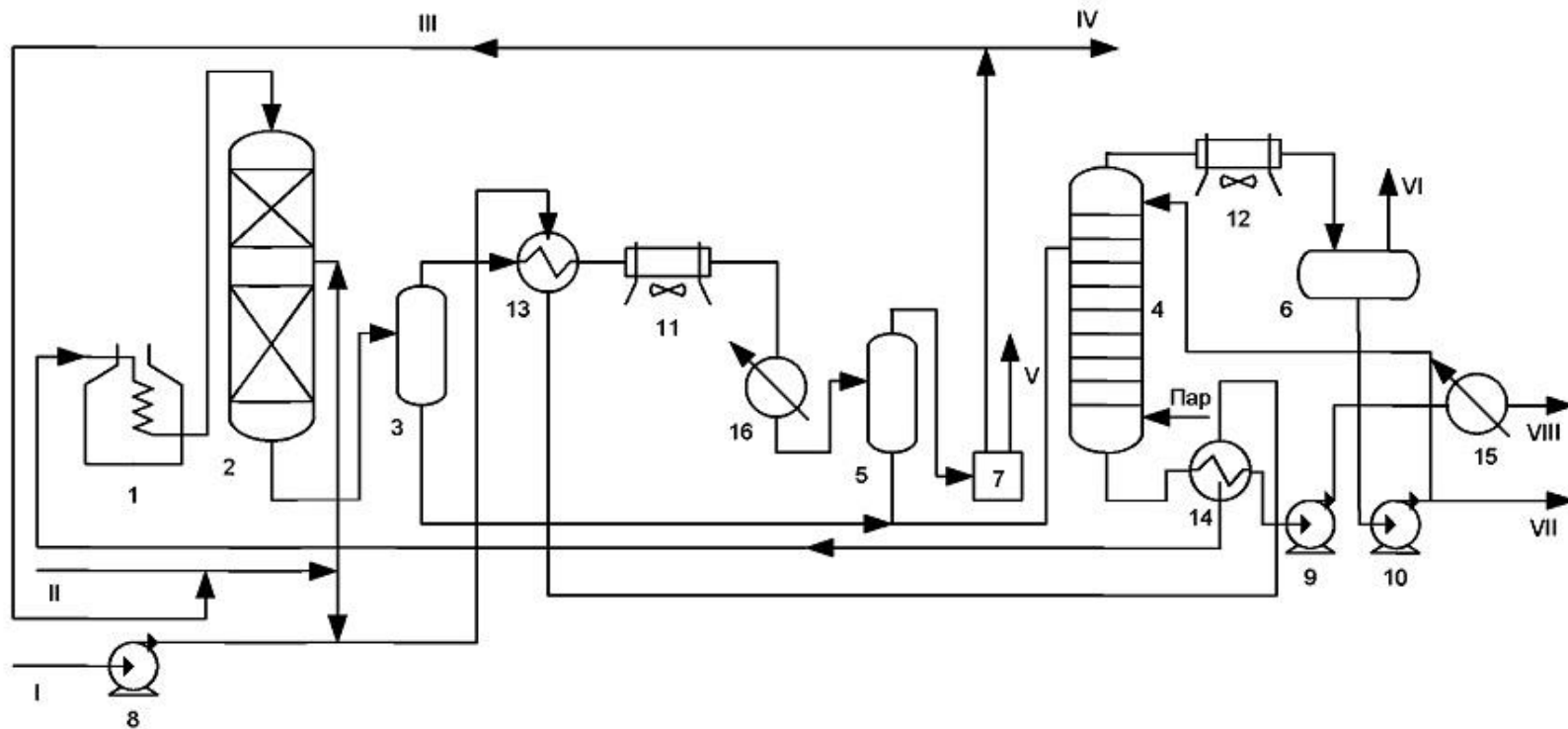


Рисунок А.1 – Принципиальная схема гидроочистки вакуумного газойля:

1 – печь; 2 – реактор; 3 – сепаратор высокого давления; 4 – колонна стабилизации; 5 – сепаратор низкого давления; 6 – сепаратор разделения бензина от газа; 7 – секция очистки газа; 8, 9, 10 – насосы; 11, 12 – аппараты воздушного охлаждения; 13, 14 – теплообменник; 15, 16 – холодильники; I – сырье; II – ВСГ; III – циркулирующий очищенный ВСГ; IV – газы отдува; V – сероводород; VI – газ стабилизации; VII – бензин; VIII – очищенный ВГ

## Приложение Б

Таблица Б.1 – Результаты определения молекулярной массы концентратов АО

Образец	Масса бюкса, г			Навеска, г		Температура застывания, °С		ΔТ, °С
	пустого	с пробой	с бензолом и пробой	проба	бензол	бензол	бензол с пробой	
К-1 НВГ	91,8253	91,9775	102,4671	0,1522	10,4896	5,580	5,480	0,100
						5,580	5,479	0,101
Молекулярная масса, а.е.м.			Средняя молекулярная масса, а.е.м.		Абсолютная погрешность определения, а.е.м.			
$M_1 = 5,12 * \frac{1}{0,100} * \frac{0,1522}{10,4896} * 1000 = 742,89$			$M_{cp} = \frac{M_1 + M_2}{2} = \frac{742,89 + 735,54}{2} = 739,21$		$ M_1 - M_2  =  742,89 - 735,54  = 7,35$			
$M_2 = 5,12 * \frac{1}{0,101} * \frac{0,1522}{10,4896} * 1000 = 735,54$								
Образец	Масса бюкса, г			Навеска, г		Температура застывания, °С		ΔТ, °С
	пустого	с пробой	с бензолом и пробой	проба	бензол	бензол	бензол с пробой	
К-2 НВГ	91,8253	91,9275	102,5926	0,1022	10,6651	5,580	5,530	0,050
						5,580	5,529	0,051
Молекулярная масса, а.е.м.			Средняя молекулярная масса, а.е.м.		Абсолютная погрешность определения, а.е.м.			
$M_1 = 981,26$			$M_{cp} = 991,28$		20,03			
$M_2 = 1001,29$								



Продолжение таблицы Б.1

Образец	Масса бюкса, г			Навеска, г		Температура застывания, °С		ΔТ, °С
	пустого	с пробой	с бензолом и пробой	проба	бензол	бензол	бензол с пробой	
К-3 НВГ	91,8253	91,9175	102,5071	0,0922	10,5896	5,580	5,454	0,126
						5,580	5,453	0,127
Молекулярная масса, а.е.м.			Средняя молекулярная масса, а.е.м.			Абсолютная погрешность определения, а.е.м.		
$M_1 = 353,79$			$M_{cp} = 352,40$			2,79		
$M_2 = 351,01$								
Образец	Масса бюкса, г			Навеска, г		Температура застывания, °С		ΔТ, °С
	пустого	с пробой	с бензолом и пробой	проба	бензол	бензол	бензол с пробой	
К-1 ГВГ	91,8253	91,9575	102,4226	0,1322	10,4651	5,580	5,520	0,105
						5,580	5,521	0,106
Молекулярная масса, а.е.м.			Средняя молекулярная масса, а.е.м.			Абсолютная погрешность определения, а.е.м.		
$M_1 = 615,98$			$M_{cp} = 613,08$			5,81		
$M_2 = 610,17$								
Образец	Масса бюкса, г			Навеска, г		Температура застывания, °С		ΔТ, °С
	пустого	с пробой	с бензолом и пробой	проба	бензол	бензол	бензол с пробой	
К-2 ГВГ	91,8253	91,9305	102,5856	0,1052	10,6551	5,580	5,520	0,060
						5,580	5,521	0,059

Окончание таблицы Б.1

Молекулярная масса, а.е.м.			Средняя молекулярная масса, а.е.м.			Абсолютная погрешность определения, а.е.м.		
$M_1 = 842,51$			$M_{cp} = 849,65$			14,28		
$M_2 = 856,80$								
Образец	Масса бюкса, г			Навеска, г		Температура застывания, °С		ΔТ, °С
	пустого	с пробой	с бензолом и пробой	проба	бензол	бензол	бензол с пробой	
К-3	91,8253	91,9075	102,4571	0,0822	10,5496	5,580	5,452	0,128
ГВГ						5,580	5,451	0,129
Молекулярная масса, а.е.м.			Средняя молекулярная масса, а.е.м.			Абсолютная погрешность определения, а.е.м.		
$M_1 = 311,67$			$M_{cp} = 310,46$			2,42		
$M_2 = 309,26$								

## Приложение В

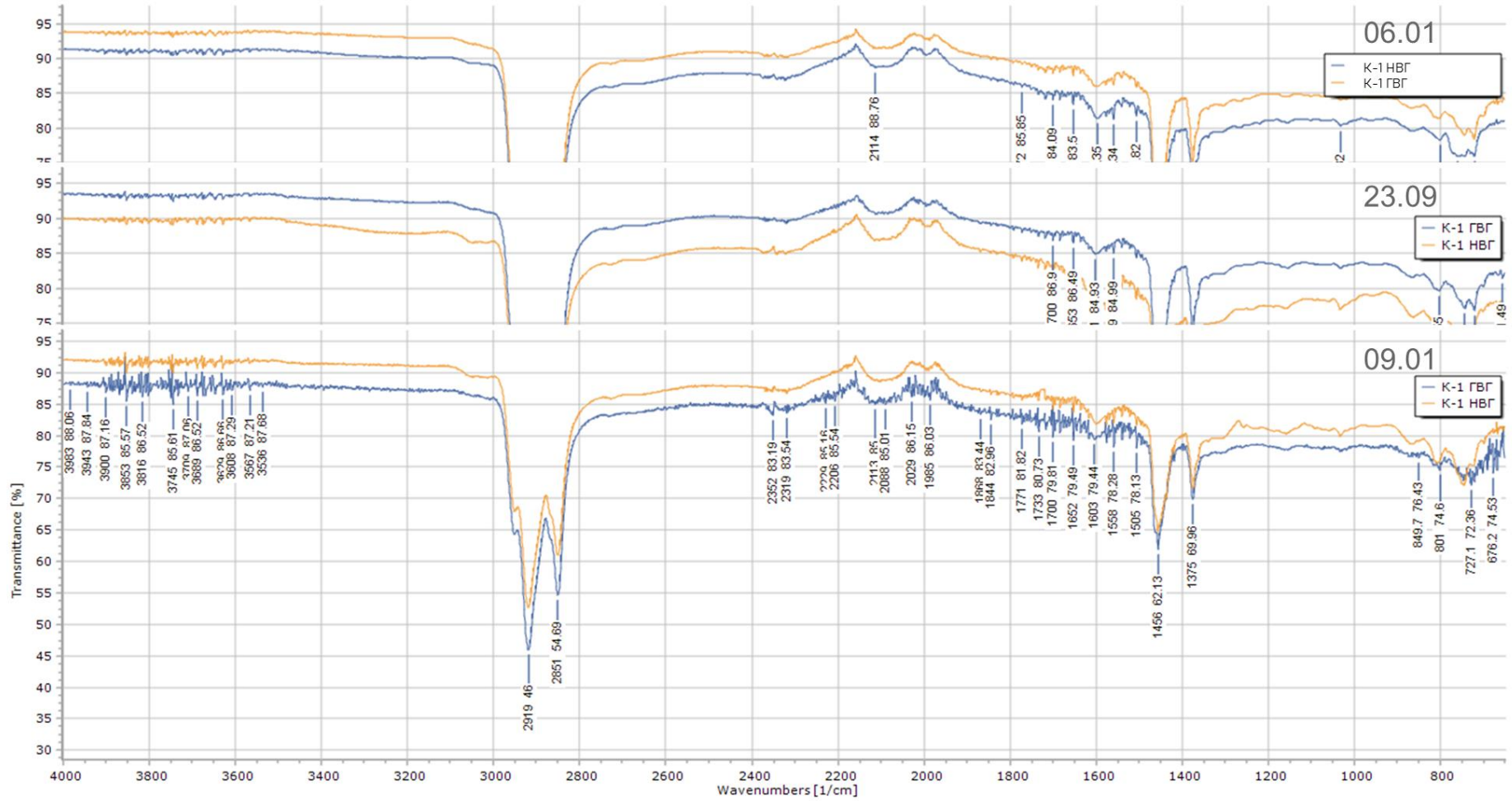


Рисунок В-1 – ИК-спектры концентратов К-1

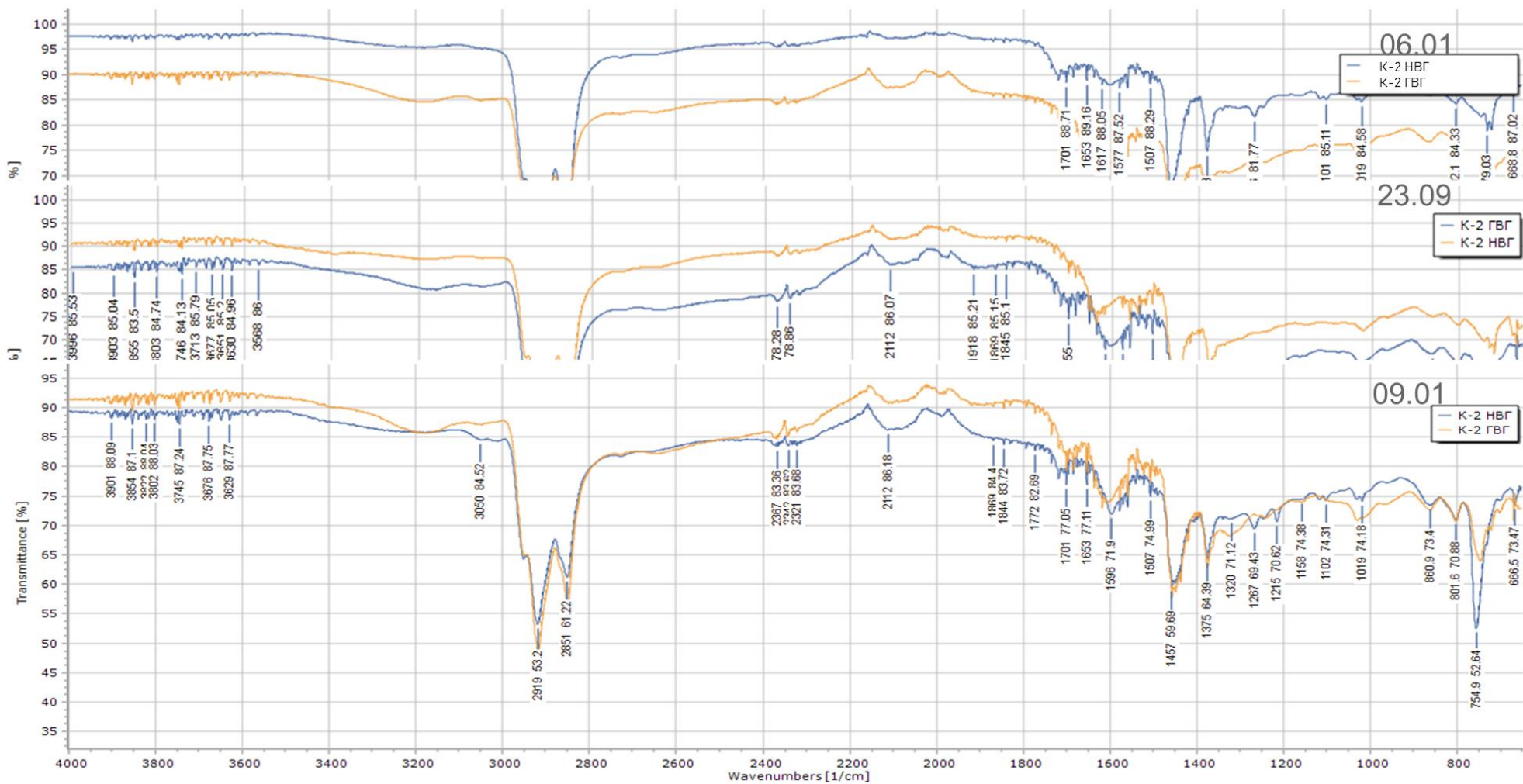


Рисунок В.2 – ИК-спектры концентратов К-2

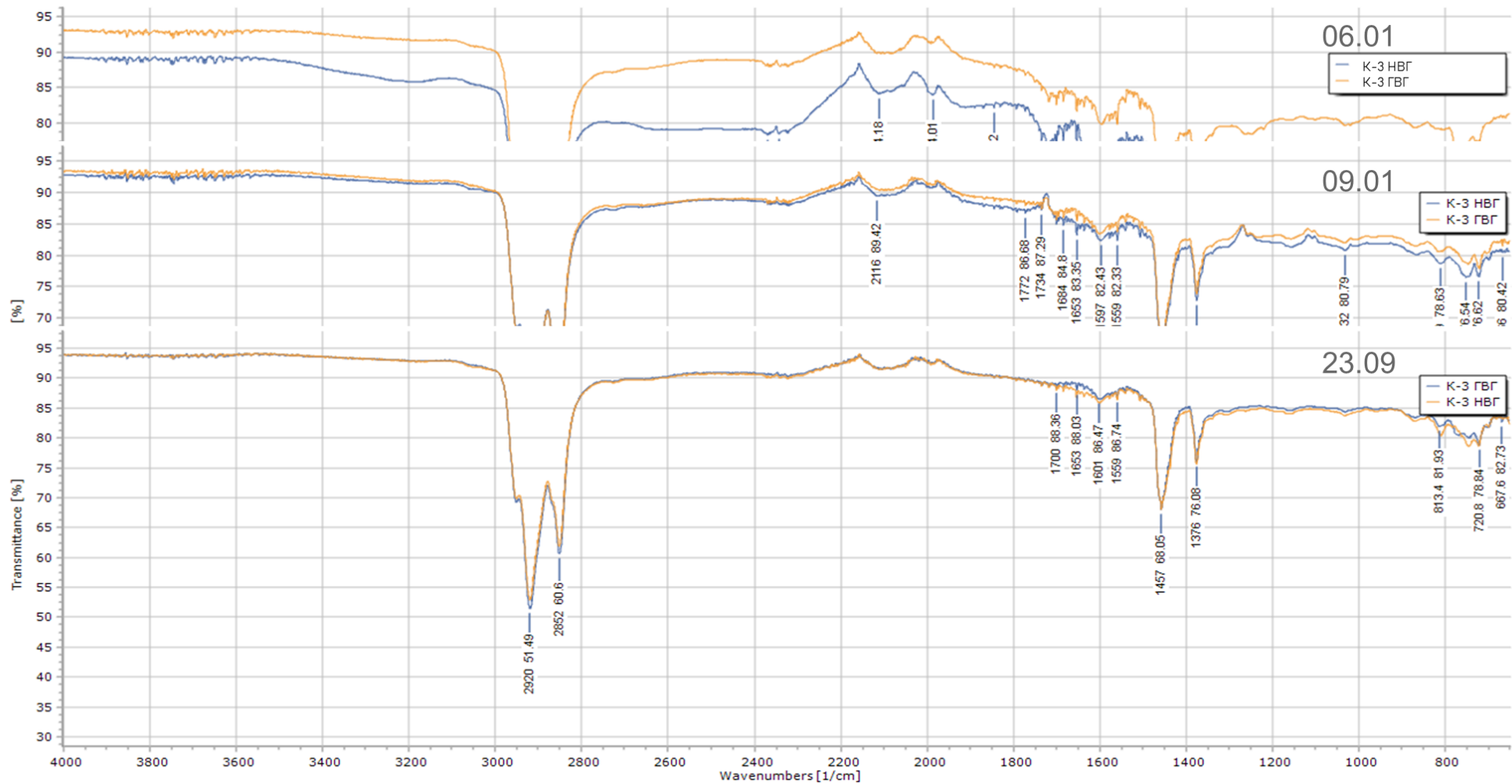


Рисунок В.3 – ИК-спектры концентратов К-3

## Приложение Г

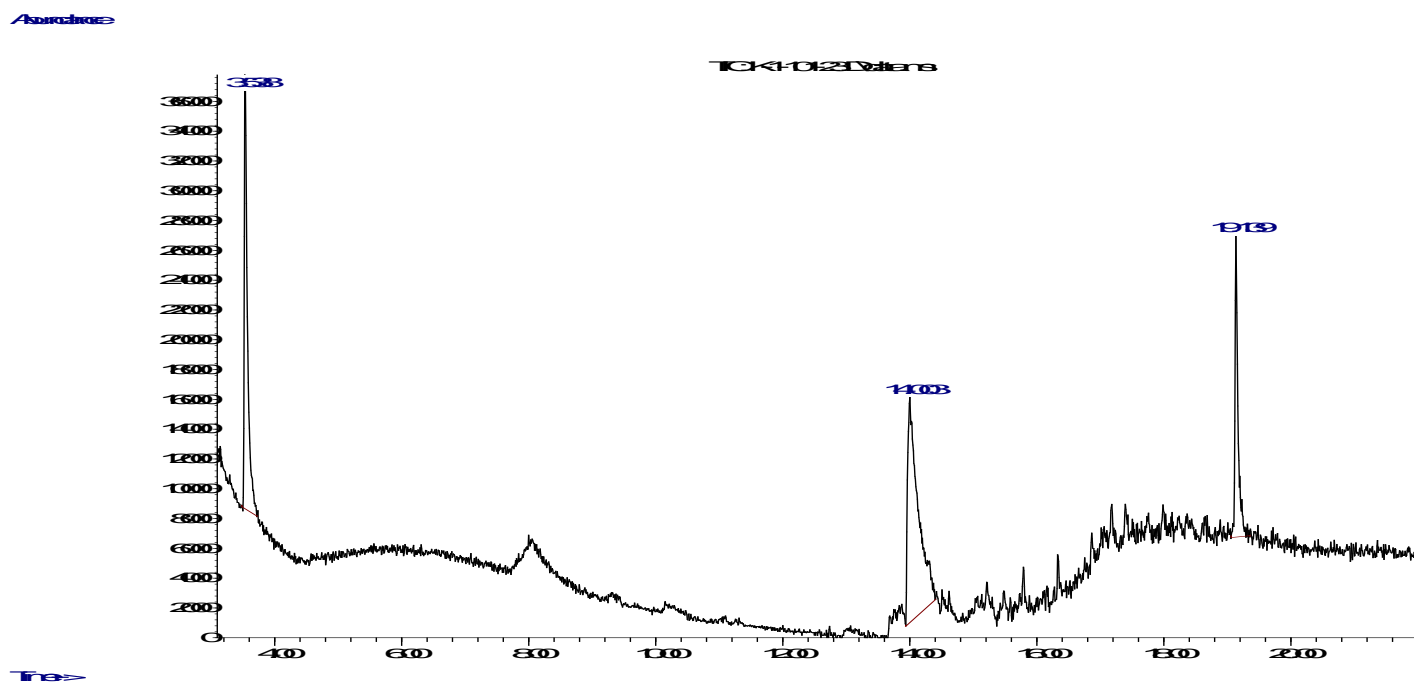


Рисунок Г.1 – Хроматограмма К-1 НВГ

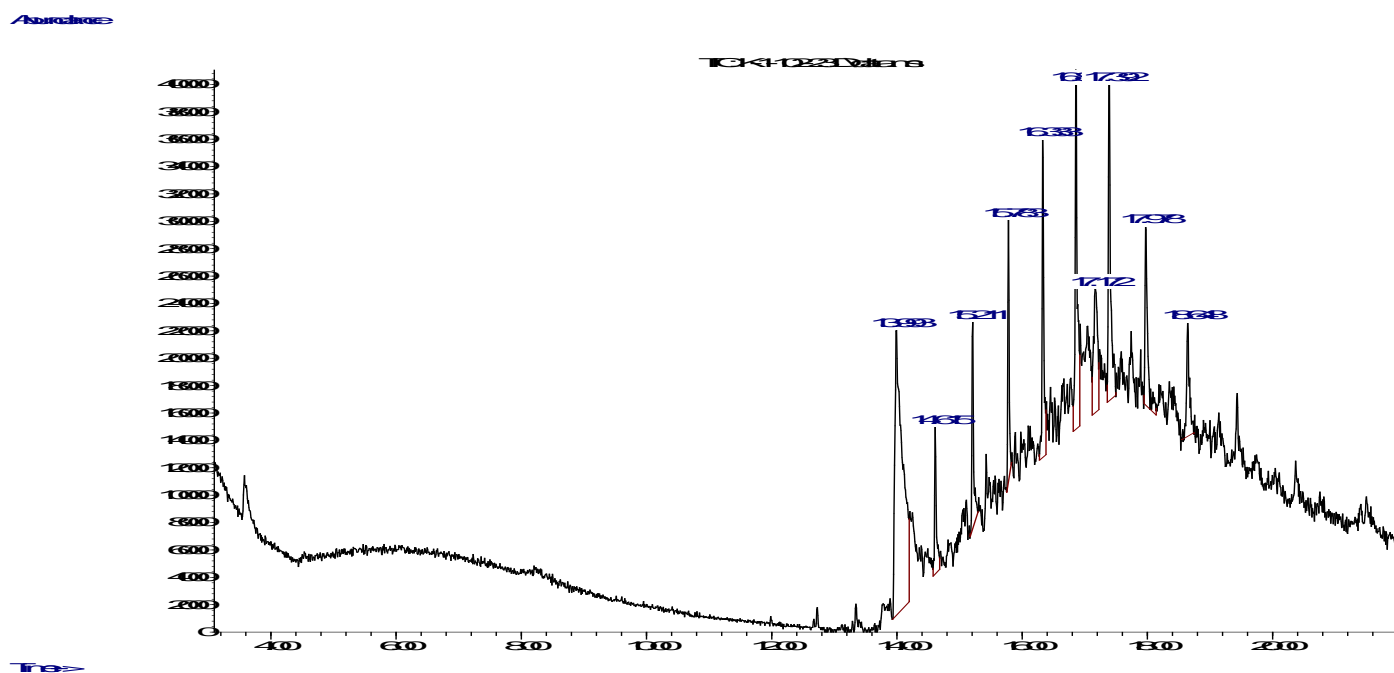


Рисунок Г.2 – Хроматограмма К-2 ГВГ

Abundance

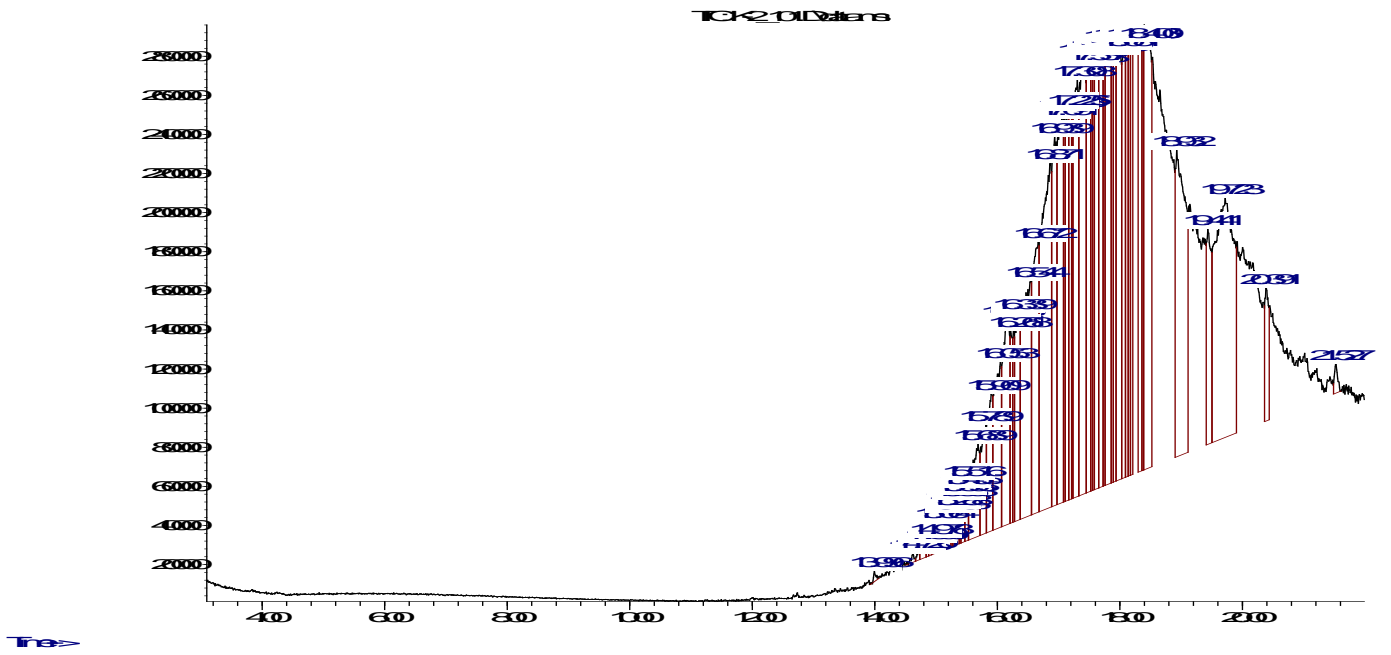


Рисунок Г.3 – Хроматограмма К-2 НВГ

Abundance

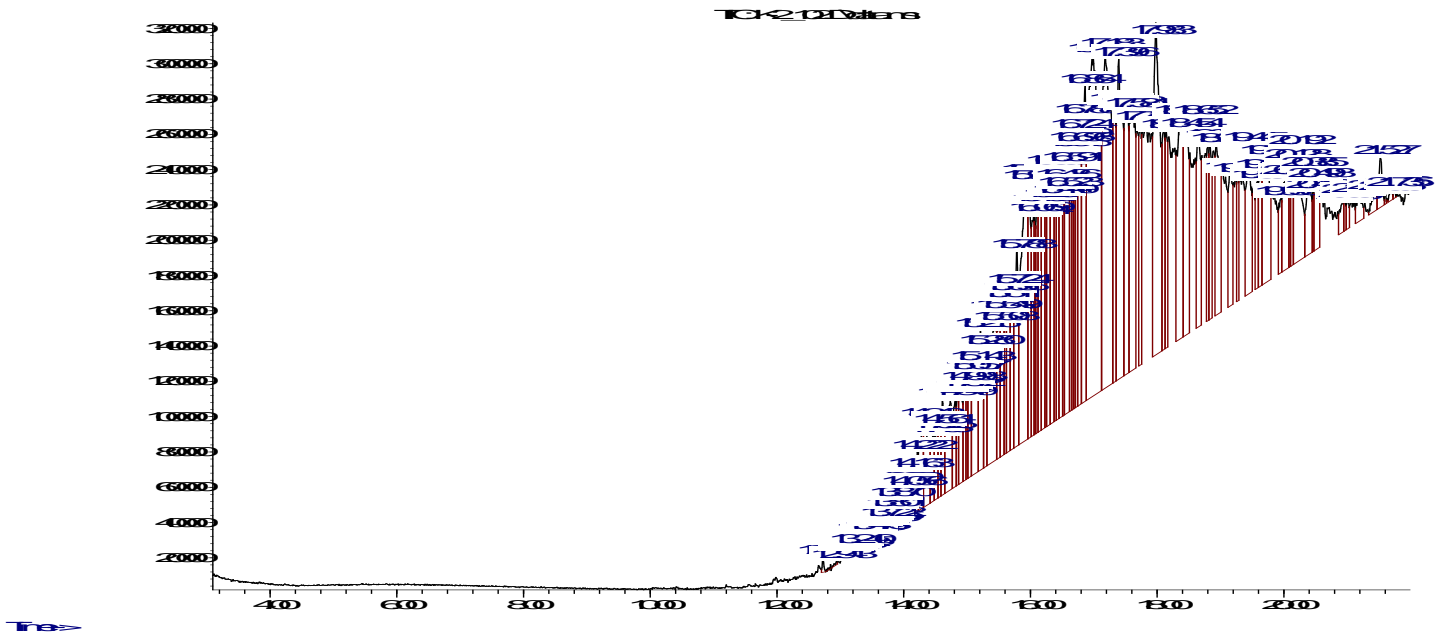


Рисунок Г.4 – Хроматограмма К-2 ГВГ





## Приложение Д

Таблица Д.1 – Календарный план-график проведения НТИ

№ п/п	Этап работы	Исполнитель	$T_{pi}$ , дни	Продолжительность выполнения работ													
				февраль		март			апрель			май			июнь		
				2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	
1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель	3,2		■												
2	Выбор направления исследований	Бакалавр, руководитель	2,6			■	■										
3	Проведение патентных исследований	Руководитель, бакалавр	4,5			■	■										
4	Подбор и изучение материалов по теме	Бакалавр	25					■	■	■							
5	Календарное планирование работ	Руководитель, бакалавр	3,8							■	■						
6	Проведение теоретических расчетов и обоснований	Бакалавр, руководитель	7								■	■					
7	Построение и проведение эксперимента	Руководитель, бакалавр	8,2									■	■				
8	Сопоставление результатов	Бакалавр	3,1										■				



## Приложение Е

Таблица Е.1 – Характеристики вредных веществ

Наименование	Физические свойства	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	Общий характер воздействия	Первая помощь
Серная кислота	Бесцветная маслянистая жидкость без запаха	1	Поражает дыхательные пути, кожу, слизистые оболочки, вызывает затруднение дыхания, кашель	При попадании на кожу промыть водой, обработать слабой щелочью
Хлорид аммония	Белый мелкокристаллический порошок, растворимый в воде	10	Может вызывать раздражение слизистых оболочек и кожных покровов	При попадании на кожу промыть водой
Гексан	Бесцветная летучая жидкость с слабовыраженным запахом	60	Оказывает раздражающее воздействие на кожу, при внутреннем потреблении повреждает легкие, при дыхании вызывает сонливость, головокружение; вызывает раздражение слизистой глаз	Вывести пострадавшего на воздух
Петролейный эфир	Бесцветная жидкость с характерным запахом	-	При попадании на кожу вызывает сухость; при дыхании вызывает головокружение и сонливость	Вывести пострадавшего на воздух; промыть кожу большим количеством воды
Хлороформ	Бесцветная прозрачная летучая жидкость с характерным запахом	5	При попадании на кожу вызывает сухость, при вдыхании может вызвать нарушение дыхательной и сердечной деятельности	Вывести пострадавшего на воздух; промыть кожу большим количеством воды
Уксусная кислота	Бесцветная жидкость с резким вкусом и запахом	5	При попадании на слизистую вызывает химические ожоги	При попадании на кожу промыть водой, обработать слабым раствором щелочи, вызвать скорую
Гидроксид калия	Имеет вид твёрдых чешуек, хорошо растворимых в воде	0,5	Прижигает кожу и слизистые оболочки	При попадании на кожные покровы промыть проточной водой