

Школа Инженерная школа природных ресурсов  
 Направление подготовки Химическая технология  
 ООП/ОПОП Химическая технология переработки нефти и газа  
 Отделение школы (НОЦ) ОХИ

### ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

Тема работы
<i>Исследование процессов удаления сернистых соединений из нефтяных фракций</i>

УДК 665.666.4

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д8Б	Никитин Илья Витальевич		

Руководитель ВКР

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

#### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

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

По разделу «Социальная ответственность»

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

#### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП/ОПОП, должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Мойзес Ольга Ефимовна	к.т.н.		

## ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОСВОЕНИЯ ООП

Код компетенции	Наименование компетенции
<b>Универсальные компетенции</b>	
УК(У)-1	Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач
УК(У)-2	Способен определять круг задач в рамках поставленной цели и выбирать оптимальные способы их решения, исходя из действующих правовых норм, имеющихся ресурсов и ограничений
УК(У)-3	Способен осуществлять социальное взаимодействие и реализовывать свою роль в команде
УК(У)-4	Способен осуществлять деловую коммуникацию в устной и письменной формах на государственном и иностранном(-ых) языке(-ах)
УК(У)-5	Способен воспринимать межкультурное разнообразие общества в социально-историческом, этическом и философском контекстах
УК(У)-6	Способен управлять своим временем, выстраивать и реализовывать траекторию саморазвития на основе принципов образования в течение всей жизни
УК(У)-7	Способен поддерживать должный уровень физической подготовленности для обеспечения полноценной социальной и профессиональной деятельности
УК(У)-8	Способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций
<b>Общепрофессиональные компетенции</b>	
ОПК(У)-1	Способность применять естественнонаучные и общепрофессиональные знания, методы математического анализа и моделирования в инженерной деятельности, связанной с проектированием и конструированием, технологиями производства оптоэлектроники, оптических и оптико-электронных приборов и комплексов
ОПК(У)-2	Способность осуществлять профессиональную деятельность с учетом экономических, экологических, интеллектуально-правовых, социальных и других ограничений на всех этапах жизненного цикла технических объектов и процессов

<b>ОПК(У)-3</b>	Готовность использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире
<b>ОПК(У)-4</b>	Владение пониманием сущности и значения информации в развитии современного информационного общества, осознания опасности и угрозы, возникающих в этом процессе, способность соблюдать основные требования информационной безопасности, в том числе защиты государственной тайны
<b>ОПК(У)-5</b>	Владение основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации, навыками работы с компьютером как средством управления информацией
<b>ОПК(У)-6</b>	Владение основными методами защиты производственного персонала и населения от возможных последствий аварий, катастроф, стихийных бедствий
<b>Профессиональные компетенции</b>	
<b>ПК(У)-1</b>	Способность и готовность осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
<b>ПК(У)-2</b>	Готовность применять аналитические и численные методы решения поставленных задач, использовать современные информационные технологии, проводить обработку информации с использованием прикладных программных средств сферы профессиональной деятельности, использовать сетевые компьютерные технологии и базы данных в своей профессиональной области, пакеты прикладных программ для расчета технологических параметров оборудования
<b>ПК(У)-3</b>	Готовность использовать нормативные документы по качеству, стандартизации и сертификации продуктов и изделий, элементы экономического анализа в практической деятельности
<b>ПК(У)-4</b>	Способность принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения
<b>ПК(У)-5</b>	Способность использовать правила техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности и нормы охраны труда, измерять и оценивать параметры производственного микроклимата, уровня запыленности и загазованности, шума, и вибрации, освещенности рабочих мест

<b>ПК(У)-6</b>	Способность налаживать, настраивать и осуществлять проверку оборудования и программных средств
<b>ПК(У)-7</b>	Способность проверять техническое состояние, организовывать профилактические осмотры и текущий ремонт оборудования, готовить оборудование к ремонту и принимать оборудование из ремонта
<b>ПК(У)-8</b>	Готовность к освоению и эксплуатации вновь вводимого оборудования
<b>ПК(У)-9</b>	Способность анализировать техническую документацию, подбирать оборудование, готовить заявки на приобретение и ремонт оборудования
<b>ПК(У)-10</b>	Способность проводить анализ сырья, материалов и готовой продукции, осуществлять оценку результатов анализа
<b>ПК(У)-11</b>	Способность выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

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

Школа Инженерная школа природных ресурсов  
Направление подготовки (специальность) 18.03.01. «Химическая технология»  
(Химическая технология подготовки и переработки нефти и газа)  
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

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

**ЗАДАНИЕ**  
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

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

Студенту:

Группа	ФИО
2Д8Б	Никитину Илье Витальевичу

Тема работы:

<b>Исследование процессов удаления сернистых соединений из нефтяных фракций</b>	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	От 28.01.2022 г. № 28-92/С

Срок сдачи студентом выполненной работы:	31.05.2022 г.
--	---------------

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<b>Исходные данные к работе</b> <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	Технологическая схема и оборудование установки получения товарного этилена, система автоматизированного проектирования Unisim Design, методы технологического расчета оборудования фракционирования газов
<b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b> <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>	<b>Технико-экономическое обоснование:</b> Актуальность работы. Современные подходы к удалению сернистых соединений. <b>Аналитический обзор:</b> Современные процессы и технологические схемы очистки от серы, достоинства и недостатки. Методы расчета термодинамических параметров для органических соединений с гетероатомами. <b>Постановка задачи исследования.</b>

	<p><b>Экспериментальная часть:</b></p> <p>Характеристика сернистых соединений, содержащихся в нефти. Формирование схемы реакций окислительного обессеривания и акватермолиза. Расчет термодинамических параметров реакций. Формирование блочных термодинамических схем, анализ, проектирование сепаратора продуктов акватермолиза.</p> <p><b>Заключение</b></p>
<p><b>Перечень графического материала</b> <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	Нет
<p><b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b> <i>(с указанием разделов)</i></p>	
<b>Раздел</b>	<b>Консультант</b>
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	к.э.н., доцент ОСГН ШБИП Рыжакина Т.Г.
«Социальная ответственность»	старший преподаватель ООД ШБИП Гуляев М.В.
<p><b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b></p>	
Нет	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	22.01.2022 г.
--	---------------

**Задание выдал руководитель:**

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

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д8Б	Никитин И.В.		

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

Школа Инженерная школа природных ресурсов  
 Направление подготовки (специальность) 18.03.01 Химическая технология  
 Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии  
 Период выполнения весенний семестр 2021 /2022 учебного года

Форма представления работы:

Бакалаврская работа
---------------------

(ВКР бакалавра/ ВКР специалиста/ ВКР магистра)

### КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	31.05.2022
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
03.03.2022	Введение	10
21.03.2022	Технико-экономическое обоснование: актуальность работы. Современные подходы к удалению сернистых соединений	10
5.04.2022	Аналитический обзор: современные процессы и технологические схемы очистки от серы, достоинства и недостатки. Методы расчета термодинамических параметров для органических соединений с гетероатомами	20
15.05.2022	Экспериментальная часть: характеристика сернистых соединений, содержащихся в нефти. Формирование схемы реакций окислительного обессеривания и акватермолиза. Расчет термодинамических параметров реакций. Формирование блочных термодинамических схем, анализ, проектирование сепаратора продуктов акватермолиза.	30
25.05.2022	Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение». Раздел «Социальная ответственность»	20
31.05.2022	Выводы	10

**СОСТАВИЛ:**

**Руководитель ВКР**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Самборская Марина Анатольевна	к.т.н.		

**СОГЛАСОВАНО:**  
**Руководитель ООП**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОХИ ИШПР	Мойзес Ольга Ефимовна	к.т.н.		

**Обучающийся**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д8Б	Никитин Илья Витальевич		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа 2Д8Б	ФИО Никитин Илья Витальевич
----------------	--------------------------------

Школа	Инженерная школа природных ресурсов	Отделение школы (НОЦ)	ОХИ
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	<i>Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах; анкетирование; опрос.</i>
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	

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

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	<i>Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта</i>
2. Планирование и формирование бюджета научных исследований	<i>Определение структуры работы. Расчет трудоемкости выполнения работ. Подсчет бюджета исследования</i>
3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	<i>Рассчитать показатели финансовой эффективности, ресурсоэффективности и эффективности исполнения</i>

### 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	Никитин Илья Витальевич		03.02.2022

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

<b>Группа</b>		<b>ФИО</b>	
2Д8Б		Никитину Илье Витальевичу	
<b>Школа</b>	<b>Инженерная школа природных ресурсов</b>	<b>Отделение (НОЦ)</b>	<b>ОХИ</b>
<b>Уровень образования</b>	Бакалавриат	<b>Направление/специальность</b>	18.03.01 Химическая технология

Тема ВКР:

Исследование процессов удаления сернистых соединений из нефтяных фракций	
<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><b>Объект исследования:</b> процесс акватермолиза и окислительного обессеривания</p> <p><b>Область применения:</b> нефтеперерабатывающая промышленность для создания новых способов получения глубоко очищенного топлива</p> <p><b>Размеры помещения:</b> 6 x 5 м</p> <p><b>Количество и наименование оборудования рабочей зоны:</b> аудитория 133 оборудована 12 ЭВМ, 1 Интерактивная доска</p> <p><b>Рабочие процессы, связанные с объектом исследования, осуществляющиеся в рабочей зоне:</b> исследование процессов сероочистки с использованием персонального компьютера</p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<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>«Трудовой кодекс Российской Федерации» от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 25.02.2022);</p> <p>N 123-ФЗ от 22.07.2008 (ред. от 30.04.2021)</p> <p>«Технический регламент о требованиях пожарной безопасности»;</p> <p>СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.</p> <p>СНиП 21-01-97 Пожарная безопасность зданий и сооружений</p> <p>ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.</p>
<p><b>2. Производственная безопасность при разработке проектного решения:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Анализ потенциальных вредных и опасных производственных факторов</li> <li>– Обоснование мероприятий по снижению воздействия вредных и опасных факторов</li> </ul>	<p><b>Анализ вредных факторов:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего;</li> <li>– Статические физические перегрузки;</li> <li>– Нервно-психические перегрузки;</li> <li>– Перегрузка зрительного аппарата;</li> <li>– Повышенный уровень шума;</li> <li>– Отсутствие или недостаток необходимого искусственного освещения;</li> <li>– Наличие электростатического поля и электромагнитных полей радиочастотного диапазона;</li> </ul> <p><b>Анализ опасных факторов:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Производственные факторы, связанные с электрическим током;</li> <li>– Пожарная опасность;</li> </ul>

<b>3. Экологическая безопасность при разработке проектного решения/при эксплуатации</b>	Анализ воздействия объекта на атмосферу, гидросферу и литосферу; Решение по обеспечению экологической безопасности.
<b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях при разработке проектного решения/при эксплуатации</b>	Анализ возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; Выбор наиболее типичной ЧС; Разработка превентивных норм по предупреждению ЧС; Разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации ее последствий. Пожаровзрывоопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения)
<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
<b>20.02.2022</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	Никитин Илья Витальевич		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа состоит из 126 страниц, включает 33 рисунка, 31 таблицу, 83 источника и 1 Приложение.

Ключевые слова: удаление серы, акватермолиз, окислительное обессеривание, эффективный способ, наиболее выгодный.

Работа представлена введением, 5-ю разделами и выводами, приведен список использованных источников.

Объектом исследования являются набор сернистых соединений, содержащихся в нефтяных фракциях, технологические схемы и оборудование процессов окислительного обессеривания и акватермолиза.

Целью данной работы является исследование, теоретический анализ и сравнение процессов обессеривания нефтяных фракций.

В ходе работы рассмотрен химизм и аппаратное оформление акватермолиза и окислительного обессеривания. На основе термодинамических расчетов выбран оптимальный температурный интервал для проведения процессов. Разработаны технологические схемы процессов акватермолиза и окислительного обессеривания. Рассчитан материальный баланс для акватермолиза и выполнено проектирование трехфазного сепаратора из данной технологической схемы.

Экономическая эффективность работы: данное исследование может быть использовано для создания новых способов получения глубоко очищенного топлива, которые могут использоваться в нефтеперерабатывающей промышленности.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	15
1 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ.....	17
2 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР .....	20
2.1 Каталитическая гидроочистка .....	21
2.2 Акватермолиз .....	23
2.3 Алкилирование .....	23
2.4 Экстракция.....	24
2.5 Осаждение .....	25
2.6 Окислительная десульфуризация .....	25
2.6.1 Метод окислительного обессеривания с использованием алкилпероксидов .....	25
2.6.2 Метод окислительного обессеривания пероксидом водорода.....	26
2.6.3 Обессеривание с использованием кислорода .....	27
2.6.4 Обессеривание с использованием озона .....	28
2.6.5 Адсорбция.....	28
2.6.6 Окислительная демеркаптанизация.....	29
2.7 Методы расчета термодинамических характеристик органических соединений с гетероатомами .....	30
2.7.1 Метод структурных групп .....	30
2.7.2 Метод Бенсона .....	30
2.7.3 Метод Франклина.....	31
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	33
3.1 Постановка задачи исследования .....	33
3.2 Объект и методы исследования .....	33
3.3 Качественный и количественный состав сернистых соединений .....	34
3.4 Расчет термодинамических параметров для органических соединений с гетероатомами .....	36
3.5 Химизм превращений углеводородов и гетероатомных соединений в условиях акватермолиза .....	38
3.6 Расчет реакций акватермолиза .....	39
3.7 Химизм превращений углеводородов и гетероатомных соединений в условиях окислительного обессеривания .....	46
3.8 Расчет реакций при окислительном обессеривании с использованием кислорода.....	47

3.9 Технологические схемы процессов обессеривания.....	53
4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ И РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ .....	59
5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕСТВЕННОСТЬ .....	84
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	107

## ВВЕДЕНИЕ

Гетероатомные и минеральные соединения – нежелательные примеси в нефти, так как они ухудшают качество нефтепродуктов, отравляют катализаторы при переработке, вызывают коррозию оборудования на всех стадиях добычи, транспортировки и переработки нефти. В лёгких нефтях гетеросоединений немного, зато они в значительных количествах присутствуют в тяжёлых нефтях.

Серосодержащие соединения наиболее часто встречаются в виде сероводорода, меркаптанов и сульфидов. Значительно реже в нефти встречается сероводород и в меньших количествах, чем в природных газах. Также сера может присутствовать и в свободном состоянии. Так как все сернистые соединения являются весьма агрессивными, то они считаются самыми вредными компонентами нефтей. В связи с этим их необходимо удалять при очистке всех нефтепродуктов.

Как можно заметить по примерам с НПЗ нашей страны, если используется сырьё с легким фракционным составом, то возможно соответствовать нормам экологических стандартов. Но когда в качестве сырья используется газойль каталитического крекинга на установке гидроочистки, происходит снижение цетанового числа, увеличение содержания ароматических УГ и к низкой глубине обессеривания.

В связи с этим особо актуальным является поиск и разработка новых методов десульфуризации.

Весьма эффективным является предварительное обессеривание ДФ. Удалять СС можно при помощи окислительного обессеривания, экстракции, озонирования, адсорбции, акватермолиза. Наиболее перспективными из вышеописанных являются методы окислительного обессеривания и акватермолиза. Для ОО в качестве агента интереснее всего использовать кислород воздуха, поскольку он является дешевым и не опасным для

окружающей среды. Такой процесс будет протекать при атмосферном давлении и температуре до 100 °С.

Таким образом, исследование и разработка альтернативных технологий обессеривания является актуальной задачей, решение которой позволит получать моторные топлива высокого качества.

## 1 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

В работе [1] был разработан и изучен способ очистки нефти от сероводорода. Данное изобретение описывает способ очистки нефти от сероводорода и водонефтяных эмульсий. Для очистки сырье принято обрабатывать водным раствором (10 - 45 %) пиросульфита щелочного металла в количестве не меньше 1 моль данного раствора на 1 моль сероводорода при температуре  $10 \div 80$  °С.

В данном случае очистка нефти от сероводорода происходит за счет протекания суммарной реакции:



В работе [3] был предложен способ некаталитического окислительного обессеривания углеводородных топлив. Это изобретение можно отнести к способам окислительного обессеривания УГ топлив. Оно может быть использовано в нефтеперерабатывающей промышленности. Суть изобретения заключается в том, что топлива, в составе которых есть дибензтиофен, окисляется системой альдегид/молекулярный кислород, включающий проведение процесса обессеривания путем пропускания кислородсодержащего газа в реакционную смесь. Процесс проводят при комнатной температуре и при освещении реакционной смеси УФ светом.

Таким образом, из приведенных данных видно, что данный способ обессеривания отличается высокой скоростью, что в свою очередь помогло значительно упростить первичную технологию процесса и в результате повысить его безопасность.

В работе [5] был представлен способ очистки дизельного топлива от соединений серы. Изобретение относится к нефтеперерабатывающей промышленности.

Технический результат достигается за счет того, что данный способ включает несколько стадий очистки дизельного топлива от соединений серы.

Стадию окисления топлива проводят в реакционной смеси, содержащей каталитически необходимое количество катализатора, в данном случае перокомплекса молибдена в пероксиде водорода. Реакционную смесь подвергают воздействию ультразвуком, после чего в нее подается эффективное количество флокулянта с дальнейшим разделением на водную фазу, содержащую катализатор и окисленную дизельную фракцию.

Стадию экстракции ведут экстрагентом с содержанием смеси изопропилового спирта и глицерина с объемным отношением 1:1-3 соответственно, с последующим отделением очищенного дизельного топлива от экстракта.

Работа [6] Сакаевой и Кильдяшева рассматривает процесс окисления сероводорода. Данное изобретение относится к очистке газов и может быть использовано для обессеривания газов различного происхождения, содержащих 0,3-15,0 об.% сероводорода.

Наиболее близким по техническому решению к заявленному изобретению является катализатор и процесс селективного окисления сероводорода кислородом в присутствии 0-30 об. % водяного пара, в интервале температур 200-300°C при объемной скорости газового потока 900-4000 час<sup>-1</sup>, обеспечивающий выход серы не менее 85% в указанных условиях эксплуатации [7].

В основу предлагаемого изобретения положена задача разработки процесса окисления сероводорода на железосодержащих катализаторах с оптимизированной текстурой в многокомпонентных газовых смесях, содержащих H<sub>2</sub>S 0,3-15 об. %, SO<sub>2</sub>, водяной пар до 40 об. %, оксид углерода, диоксид углерода, водород, углеводороды, азот; при соотношении O<sub>2</sub> /H<sub>2</sub>S в пределах 0,15-5,0. Состав катализатора, в пересчете на оксид, мас. %, приведен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Состав катализатора

$Fe_2O_3$	36,0 – 85,0
-----------	-------------

$P_2O_5/B_2O_5$	14,0 – 25,0
Силикаты или алюмосиликаты	1,0 – 40,0

В работе [8] был предложен катализатор и способ очистки углеводородов от общей серы. Изобретение относится к области нефтехимии, а именно к способам очистки дизельного топлива (ДТ), углеводородов и моторных топлив от производных серы. Катализатор представляет собой смешанное гетерополисоединение, нанесенное на твердый минеральный носитель.

Экспериментально установлено, что катализатор, полученный растворением соли, выбранной из молибдата натрия, вольфрамата натрия, ванадила сульфата и кислоты в перексиде водорода, не работает, кроме того, разбавление нефтепродукта органическим растворителем значительно усложняет процесс очистки нефтепродуктов от серы.

Техническая проблема, решаемая с использованием разработанного технического решения, состоит в получении нефтепродуктов с остаточным содержанием общей серы 10 ppm в соответствии со стандартом Евро-5 без применения гидроочистки.

Технический результат состоит в получении топлив по стандарту Евро-5 с остаточным содержанием серы 10 ppm при одновременном упрощении способа.

Для достижения указанного технического результата предложено использовать катализатор очистки жидких углеводородов от общей серы, содержащий смешанное гетерополисоединение, нанесенное на твердый минеральный носитель, причем в качестве гетерополисоединения использован продукт взаимодействия вольфрамата натрия, гидрофосфат натрия, соляной кислоты и соли цинка.

Также для достижения указанного технического результата предложено использовать разработанный способ очистки жидких

углеводородов от общей серы. Он включает каталитическую окислительную конверсию производных серы в растворах углеводородов в присутствии перекиси водорода и катализатора, представляющего собой смешанное гетерополисоединение, нанесенное на твердый минеральный носитель, причем в качестве гетерополисоединения использован продукт взаимодействия вольфрамата натрия, гидрофосфат натрия, соляной кислоты и соли цинка (ФВК), причем очистку сырья проводят путем повторения циклов сероочистки с удалением продуктов конверсии серы перед следующим циклом очистки.

В некоторых вариантах реализации разработанного способа предварительно определяют содержание общей серы в жидком углеводороде.

Предпочтительно окислительную конверсию проводят при температуре 60-70°C.

С увеличением исходного содержания серы в ДТ может потребоваться дополнительный цикл сероочистки.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что разработка новых способов обессеривания нефтяных фракций крайне востребована. Авторы представленных работ стремились упростить существующие методы обессеривания, сделать их экономически выгоднее и эффективнее. Поэтому поиск более выгодного способа сероочистки, который позволит проводить более глубокую очистку до сих пор сохраняет свою актуальность.

## **2 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР**

Процессы удаления серосодержащих соединений можно разделить на две группы, исходя из принципа действия:

1) обессеривание, протекающее с разрушением связи C-S, например гидроочистка,

2) извлечение серосодержащих соединений без разрушения связи C-S, например осаждение и алкилирование. Подобный процесс часто протекает

с превращением исходных сернистых соединений для более упрощенного их удаления в дальнейшем.

## 2.1 Каталитическая гидроочистка

Гидроочистка – это крупнотоннажный каталитический процесс, направленный на улучшение качества моторных топлив. Основные фракции, подвергаемые гидроочистке, это:

- бензиновая фракция
- лигроиновая фракция
- керосиновая фракция
- дизельное топливо
- вакуумный газойль
- масла
- остаточные нефтепродукты

Сульфиды, дисульфиды и меркаптаны в процессе гидрирования превращаются в алканы и алкилпроизводные аренов. Высококипящие фракции нефти содержат больше серы, чем низкокипящие, а соединения серы в них высокомолекулярные [9]. Низкокипящие фракции нефти содержат алифатические меркаптаны, сульфиды и дисульфиды, которые легко удаляются из начального сырья. Дизельные фракции преимущественно включают в себя тиофены, бензо- и дибензотиофены, удаление которых проблематично при гидроочистке.

Гидроочистку ДТ проводят при температуре 360 - 400 °С, давлении 2,8-5,0 МПа, объемной скорости подачи сырья от 3 до 5 м<sup>3</sup>/(м<sup>3</sup>·ч), циркуляции водорода 250/500 м<sup>3</sup>/(м<sup>3</sup>·ч), расходе водорода 0,4 % масс.

В рассматриваемом процессе можем наблюдать протекание основных четырех групп реакций:

1. превращение СС в углеводороды и сероводород;

2. аналогичное превращение органических соединений азота в УГ и аммиак;
3. преобразование органических соединений с кислородом в УГ и воду;
4. гидрирование ароматики и насыщение олефинов.

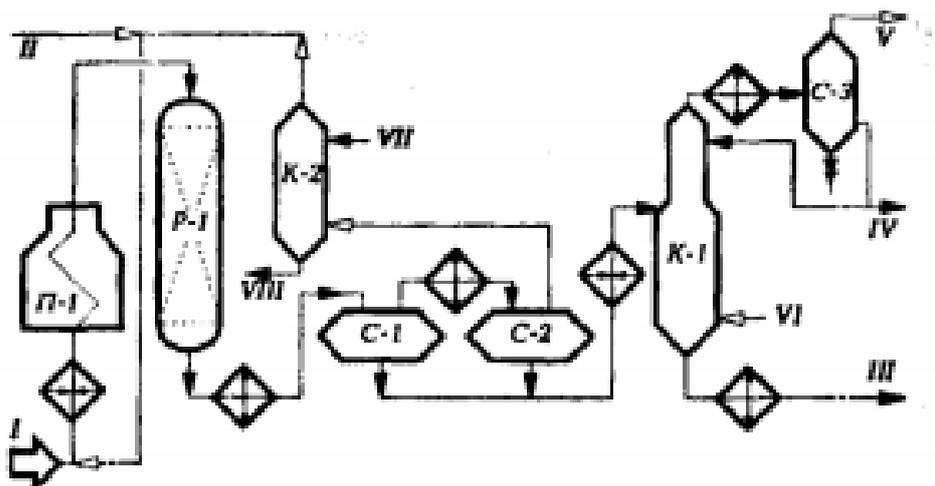


Рисунок 1 - Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки ДТ ЛЧ-24-2000

Верхний предел температуры данного процесса составляет 400—420 °С. Это связано с неблагоприятным термодинамическим равновесием при гидрировании тиофенов и их производных.

Изучая процесс более подробно, можно выделить следующие итоги: для повышения эффективности технологии каталитических процессов можно использовать гидроочистку, также она сокращает содержание сернистых соединений, и достигает конверсии дизельного топлива до 95,3 – 97 %. К тому же гидроочистка увеличивает выход гидроочищенного дистиллята с уменьшением расхода катализатора по отношению к другим процессам очистки. Но у гидроочистки имеются и недостатки. Процесс требует капитальных и эксплуатационных затрат, а органические соединения серы в

результаты превращаются в наименее ценный и интересный продукт – сероводород.

## **2.2 Акватермолиз**

Из всего разнообразия методов облагораживания тяжелой нефти, сверхкритическая вода набирает все большую популярность благодаря своей способности превращать тяжелую нефть в чистое углеводородное сырье путем подавления образования кокса и удаления гетероатомных соединений [14].

Вода вблизи ее критической точки привлекает повышенное внимание в качестве среды для органической химии. Переход воды в сверхкритическое состояние происходит в замкнутом объеме при достижении ею температуры 374 °С и давления 21,8 МПа [15-17], при этом граница раздела между жидкостью и паром исчезает, новое состояние воды характеризуется низкой вязкостью и высокой диффузионной способностью. Также, вода превращается из полярной жидкости в практически неполярную среду.

Анализ современных публикаций не оставил сомнений в том, что сверхкритическая вода пользуется безусловной популярностью у исследователей поскольку она является не только эффективным растворителем и реагентом, но и экологически безопасным веществом.

## **2.3 Алкилирование**

СО методом алкилирования основана на повышении температуры кипения СС за счет удлинения боковой углеводородной цепи и его извлечении из низкокипящей фракции перегонкой и концентрированием в высококипящем дистилляте (рисунок 2). В литературе данный способ известен как «Олефиновое алкилирование тиофеновых соединений» [58].

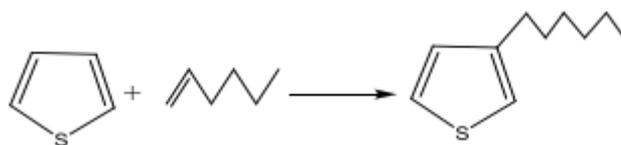


Рисунок 2 – Пример реакции аликлирования молекулы тиофена 1-пентеном

Продуктами процесса после аликлирования и дистилляции являются легкая и тяжелая фракции. Первая представляет собой готовый продукт. Вторая фракция, содержащая СС, должна дополнительно пройти процедуру гидрирования, продуктами которого являются УВ и сероводород. Другим очевидным достоинством метода является то, что для гидрирования требуется гораздо меньшее количество водорода, нежели чем в случае классической ГО.

Эффективность удаления серы таким способом по литературным данным составляет 99,5% [59].

## 2.4 Экстракция

Среди растворителей, используемых в процессах экстракционной десульфуризации, наиболее часто используемыми являются N,N-диметилформамид (ДМФА) и ацетонитрил. В работе [63] было проведено сравнение этих растворителей и N-метилпирролидона, где было показано, что N,N-диметилформамид является не только хорошим растворителем для широкого класса соединений, но и лучшим по таким показателям как вторичная переработка и токсичность. Были получены экспериментальные результаты, показывающие, что диметилформамид позволяет удалять до 90,2% тиофена, 97,2% дибензотиофена и 77,0% 4,6-диметилдибензотиофена и способен перерабатываться до 5 раз без существенного уменьшения эффективности удаления этих компонентов.

Принципиальная схема процесса ЭСО представлена на рисунке 3.

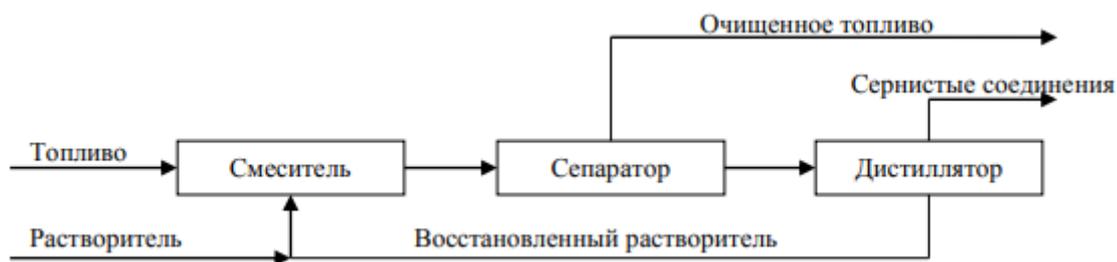


Рисунок 3 - Принципиальная схема процесса ЭСО

## 2.5 Осаждение

Взаимодействие между СС и акцептора с образованием комплекса происходит непосредственно в объёме реактора при обычных условиях. В зависимости от природы применяемого агента, формируется растворимый или нерастворимый в углеводородной среде комплекс. В случае образования осадка его удаление проводят простым фильтрованием, а избыток акцептора удаляют с помощью твердого адсорбента. Растворимые комплексы СС выделяют либо экстрактивным способом, либо адсорбцией на твёрдую подложку.

Достигнутый к настоящему времени уровень эффективности варьируется от 20 до 90% в зависимости от применяемых реагентов, что уступает другим методам СО.

## 2.6 Окислительная десульфуризация

### 2.6.1 Метод окислительного обессеривания с использованием алкилпероксидов

Объектом исследования являлся керосин, который содержал в качестве примеси дибензотиофен, окисляли трет-бутилгидропероксидом. Данный процесс проводили в проточном реакторе в присутствии катализатора, в качестве которого могут выступать оксиды тугоплавких металлов

(Молибденсодержащие катализаторы). Увеличение каталитической активности молибденсодержащего катализатора путем кальцинирования с 10% железа (Fe) описано в работе [67]. Использование катализатора Fe–MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кальцинированного при 550 °С, позволило снизить содержание ОСС в дизельном топливе с 440 до 88 м.д..

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

### 2.6.2 Метод окислительного обессеривания пероксидом водорода

Примером использования смеси пероксида водорода и муравьиной кислоты является эксперимент ученых из г. Томска Кривцовой К.Б. и Кривцова Е.Б. по обессериванию прямогонной дизельной фракции (пределы выкипания 200-360°С с содержанием серы 1,19 % масс. [68]. Применение данного окислителя позволяет вести обессеривание/экстракцию одновременно. Схема окисления гидроперекисями представлена на рисунке 4.

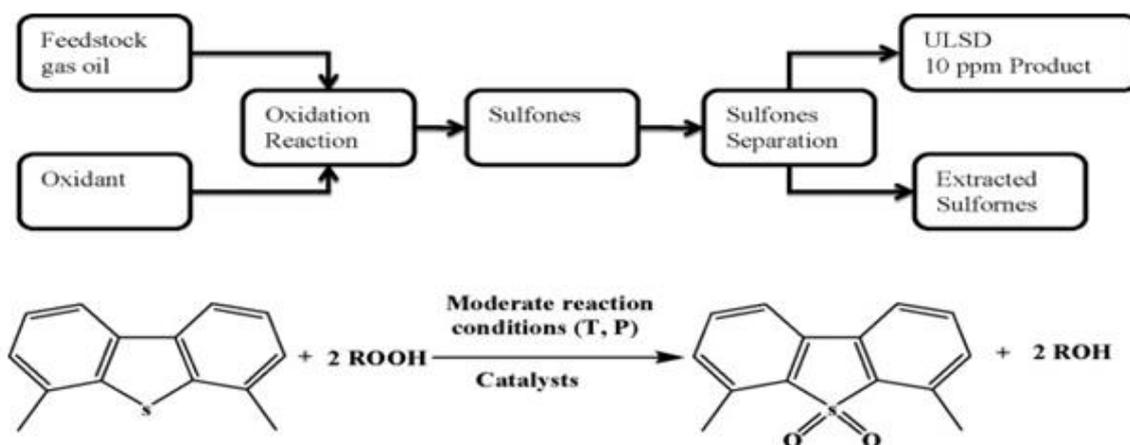


Рисунок 4 - Общая технологическая схема окисления 4,6-ДМДБТ гидроперекисями в мягких условиях в присутствии твердого катализатора.

С наибольшей скоростью окисляются сульфиды, превращаясь в смесь сульфоксидов и сульфонов (рисунок 5).

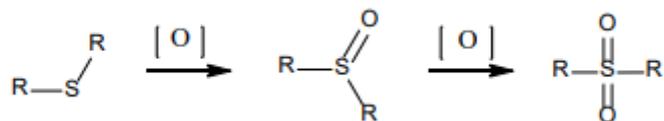


Рисунок 5 – окисление сульфидов до сульфоксидов и сульфонов

### 2.6.3 Обессеривание с использованием кислорода

В работе [71] проводили окисление модельной смеси дизельного топлива, состоящей из тиафена и додекана, в качестве гетерогенного катализатора использовали высшие оксиды ванадия и молибдена  $V_2O_5$  и  $MoO_3$ . Окисление додекана и смеси додекана с тиафеном (98 и 2 % мольных) проводили на лабораторной установке с изотермическим реактором проточного типа со стационарным слоем катализатора в интервале 275-300 °С при атмосферном давлении. Додекан подавали в смеси с воздухом при мольном отношении додекан: кислород = 1:4. Продолжительность опыта составляла 30–40 мин. В процессе гетерогенного каталитического окислительного десульфирования происходит парциальное окисление тиафена с образованием соответственных сульфоксидов, а также глубокое окисление с образованием диоксида серы, оксидов углерода и воды (рисунок 6).

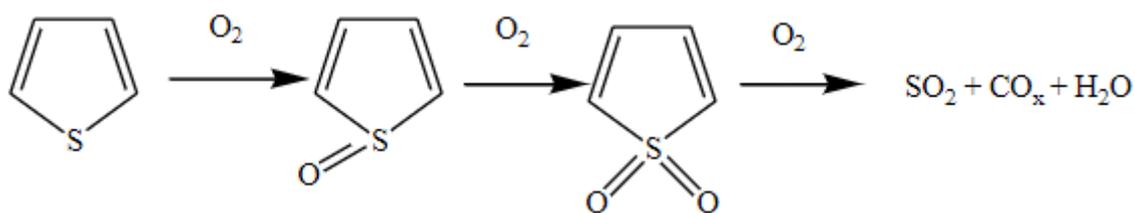


Рисунок 6 – Окисление тиафена

В этом случае имеет место побочный процесс окисления додекана: парциального, с образованием органических кислот, и глубокого, с образованием оксидов углерода и воды (рисунок 7).

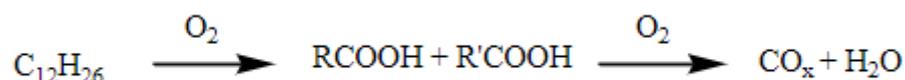


Рисунок 7 – Окисление додекана

#### 2.6.4 Обессеривание с использованием озона

В статье [73] было проведено окислительное обессеривание с помощью системы пероксид водорода/озон в ионной жидкости гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия.

Экстракцией ионной жидкостью можно добиться удаления 41,9 % серы; при добавлении пероксида водорода или озона степень удаления серы увеличивается до 46,5 % и 64,3 % соответственно. Одновременным использованием пероксида водорода и озона можно добиться 98,6 % удаления серы.

Вместе с тем прямое озонирование нефтяных фракций имеет ряд существенных недостатков, связанных с взрывоопасностью смесей топлив с озоном. Поэтому использование озона в качестве окислителя имеет перспективы только при отсутствии непосредственного контакта озона с топливной фазой.

#### 2.6.5 Адсорбция

Для дизеля реакция протекает в присутствии водорода при температурах в диапазоне 300 ÷ 400 °С и давлениях в диапазоне 275 ÷ 500 бар. Несколько типов комбинаций адсорбент-катализатор, таких как Cu-ZnO, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni - ZnO, Ni/Al-SiO<sub>2</sub>. Были испытаны NiP/ SiO<sub>2</sub>, Ni- SiO<sub>2</sub>, Ni-SBA-15, но самое лучшее представление наблюдалось для системы Ni-ZnO.

Общий механизм, предполагающий участие как Ni, так и ZnO для удаления серы из сернистых соединений системой Ni–ZnO путем реактивной адсорбции, показан на рисунке 8.

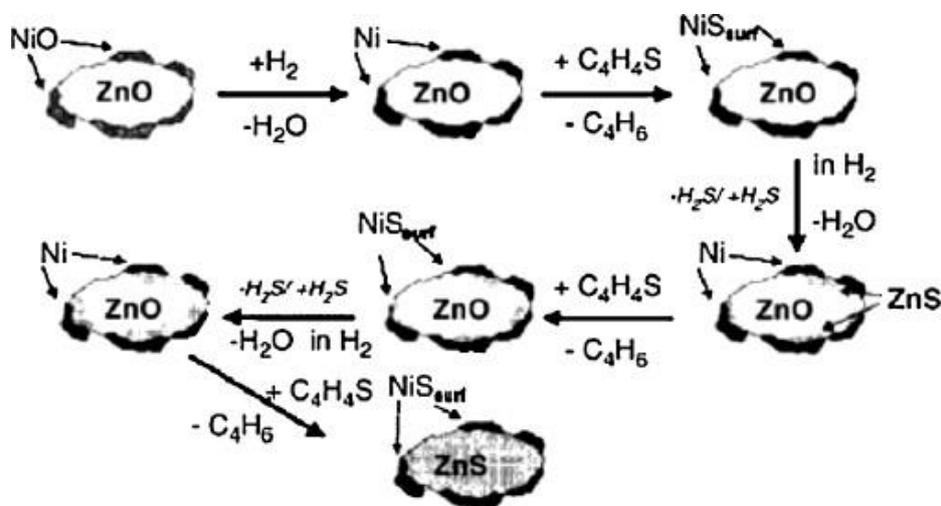


Рисунок 8 – Механизм реактивной адсорбционной десульфурации

### 2.6.6 Окислительная демеркаптанализация

В связи с тем, что процесс демеркаптанализации дизельного топлива не внедрен в промышленности, рассмотрим аналогичный процесс на более легкой и сходной фракции – керосине. В ходе каталитической окислительной демеркаптанализации, тиолы окисляются воздухом или кислородом в дисульфиды, и далее в тиолсульфонаты и сульфоокислоты.

Процесс ДМС-1 применяется для очистки легких нефтей и газоконденсатов от сероводорода (от 100 до 5 ppm) и низкомолекулярных меркаптанов C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> (от 600 до 20 ppm). Технологическими параметрами процесса являются:

- Температура процесса 40-70°C
- Давление (избыточное) 0,6-1,5 Мпа
- Гидроксид натрия, 40-150 г/т
- Катализатор ИВКАЗ, 0,05-0,2 г
- технологический воздух, нм<sup>3</sup> 2-5

Процесс окислительной демеркаптанизации сырья осуществляется в три стадии [68]:

1) Экстракция низкомолекулярных меркаптанов раствором щелочи:



2) Превращение меркаптидов Na в дисульфиды каталитическим окислением кислорода воздуха:



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



## 2.7 Методы расчета термодинамических характеристик органических соединений

### 2.7.1 Метод структурных групп

Более надёжные результаты получают в том случае, когда в качестве исходного выбирают вещество близкого строения, из которого минимальным числом замещений можно получить структурную формулу рассматриваемого органического соединения. Таким образом, нет необходимости использовать в качестве основных веществ метан, циклопентан, бензол и нафталин и поправки на первичное замещение в них атома водорода металльной группой, поскольку для их ближайших гомологов известны термодинамические функции.

### 2.7.2 Метод Бенсона

Этот метод основан на том, что в реакции диспропорционирования ( $ABA + CBC \rightarrow 2ABC$ , где А, В, С – атомы или группы) изменение термодинамических функций системы связано только с изменением симметрии [76]. Это обстоятельство позволяет рассчитывать термодинамические функции органических веществ путём суммирования термодинамических величин фрагментов или групп, составляющих молекулу.

Метод Бенсона принято называть групповым, хотя в качестве структурной единицы в нем избран атом с его первым окружением. Метод разработан автором для расчета следующих идеально-газовых свойств веществ: теплоемкости,  $C_p^0$  при температурах, кратных 100 градусам, энтальпии образования  $\Delta H_{06}^0$  и энтропии  $\Delta S$ .

### 2.7.3 Метод Франклина

Метод Франклина основывается на возможности выделения в каждой молекуле определенных структурных групп [78]. Каждая такая структурная группа в молекуле углеводородов или в соединениях углеводородов с функциональными группами связана с определенной величиной энтальпии образования  $\Delta H_f^0$  при соответствующей температуре или энергии Гиббса  $\Delta G_f^0$ .

Численные величины энтальпий образования или энергии Гиббса  $\Delta G_f^0$  для стандартных условий можно складывать при конструировании молекулы углеводорода или соединения с функциональными группами. Отклонение рассчитанных величин энтальпий образования соединений по структурным группам от опытных может достигать 8500 Дж·моль.

Методом Франклина, по данным таблицы можно рассчитывать энергию Гиббса при образовании соединений из структурных групп. Энергия Гиббса является аддитивной функцией, что и позволяет по энергиям Гиббса структурных групп получать энергию Гиббса при образовании соединения.

Расчет проводится по формуле, изображенной на рисунке 9 [78]:

$$\Delta_f G_T^0(\text{соед.}) = \sum n_i \cdot \Delta_f G_T^0(\text{стр. групп}) + R \ln \sigma, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

Рисунок 9 – Расчет энергии Гиббса при образовании соединения

где R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль·К<sup>-1</sup>, σ – число симметрии молекулы, определяющее число ориентаций молекулы, не меняющих форму при вращении ее вокруг соответствующих осей.

## **3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **3.1 Постановка задачи исследования**

Целью данной работы является исследование, теоретический анализ и сравнение процессов обессеривания нефтяных фракций. Наиболее перспективными процессами является окислительное обессеривание с использованием кислорода воздуха и акватермолиз, поэтому в экспериментальной части основное внимание уделено этим процессам.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить сернистые соединения, содержащиеся в нефтяных фракциях
2. На основе анализа методов расчета термодинамических параметров, выбрать метод, позволяющий рассчитать термодинамические характеристики сернистых соединений.
3. Выполнить расчет энтальпий, энтропий и энергий Гиббса для сернистых и гетероатомных соединений в широком интервале температур
4. Разработать набор реакций обессеривания, протекающих в процессе окислительного обессеривания
5. Разработать набор реакций обессеривания, протекающих в процессе акватермолиза
6. Выполнить расчеты термодинамики, оценить вероятность и определить благоприятные условия протекания реакций для процессов акватермолиза и окислительного обессеривания
7. Разработать блочные схемы процессов акватермолиза и окислительного обессеривания, выполнить их сравнительный анализ
8. Рассчитать аппарат для выделения продуктов акватермолиза

### **3.2 Объект и методы исследования**

Объектом исследования является набор сернистых соединений, содержащихся в нефтяных фракциях, технологические схемы и оборудование процессов окислительного обессеривания и акватермолиза. Методы исследования – расчетные методы для определения термодинамических характеристик, САПР Unisim Design.

### 3.3 Качественный и количественный состав сернистых соединений

В нефти содержатся различные количества соединений двухвалентной серы, составляющие в пересчете на элементарную серу 0,5 — 14 % масс. Основные формы присутствия серосодержащих соединений в нефтепродуктах, следующие [79]:

- меркаптаны;
- сульфиды;
- дисульфиды;
- тиофен и его производные;
- тетрагидротиофен и его производные.

Выполненный по нашему заказу в ИХН анализ бензотиофенов и дибензотиофенов в двух образцах прямогонных дизельных фракций представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Анализ двух образцов прямогонных дизельных фракций.

образец	S <sub>0</sub>	Содержание серы в СС, % мас.									
		Т	С1-Т	С2-Т	С3-Т	С4-Т	С5-Т	ΣТ	БТ	С1-БТ	С2-БТ
1	0,723	0,0474	0,0894	0,0452	0,0579	0,0260	0,0712	0,3371	0,0041	0,0301	0,0185
2	0,481	0,0031	0,0375	0,0246	0,0493	0,0270	0,0905	0,2289	0,0064	0,0424	0,0285

Продолжение таблицы 3.1:

образец	S <sub>0</sub>	Содержание серы в СС, % мас.									
		С3-БТ	С4-БТ	С5-	ΣБТ	ДБТ	С1-	С2-	С3-	ΣДБТ	S <sub>0</sub> - Σ

				6БТ			ДБТ	ДБТ	ДБТ		
1	0,723	0,0197	0,0173	0,0118	0,1015	0,0004	0,0011	0,0009	0,0003	0,0027	0,4413
2	0,481	0,0225	0,0164	0,0107	0,1269	0,0003	0,0022	0,0017	0,0007	0,0049	0,3607

Количественный состав сернистых соединений в прямогонной дизельной фракции может быть определен с помощью техники масс-фрагментограммы, при которой используется программное обеспечение Mass Spectrometry Data Handling System для обработки хроматографических и масс-спектрометрических данных. Образец, взятый Е. Б. Кривцовым [79], прямогонная дизельная фракция с Рязанского НПЗ (200 - 360 °С) с содержанием общей серы 1,19 % масс., сульфидной – 0,26 % масс. Результаты исследования представлены в таблице 3.2 [81].

Таблица 3.2 – Групповой состав летнего дизельного топлива установки АВТ-1

Групповой компонент	Содержание, % масс.
н – Парафиновые углеводороды	39,5
Изо – Парафиновые углеводороды	18,3
Нафтеновые углеводороды	11,7
Моноциклические ароматические углеводороды (алкилбензолы, инданы и тетралины)	11,7
Натфлалин и его гомологи	6,8
Фенантрен и его гомологи	1,7
Сульфиды	1,2
Тиофены	1,1
Бензотиофены	1,2
Дибензотиофены	0,9

Исходя из проведенного анализа, можно сделать вывод, что наиболее вероятными соединениями серы являются:

- Меркаптаны;
- Сульфиды и дисульфиды;
- Тиофен и его гомологи.

### 3.4 Расчет термодинамических параметров для органических соединений с гетероатомами

Для расчетов сернистых соединений среднестиллятных фракций возьмем вторбутилмеркаптан и бутилмеркаптан, тиофен, встречающиеся в дизельной фракции, так как для них известны справочные значения термодинамических характеристик и можно сравнить с аналитическими.

Для расчета термодинамических функций серосодержащих соединений был выбран метод структурных групп, поскольку были известны термодинамические данные для веществ, гомологи которых мы изучаем. А также данный метод является достаточно точным.

Термодинамические функции бутилмеркаптана можно рассчитать исходя из пентана, поскольку, для этого вещества известны термодинамические данные.

Таблица 3.3 – Расчет бутантиола методом структурных групп

Этапы расчета	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль*К
1. Пентан	-146,61	349,7
2. Замещение одной метильной группы на функц. группу (-SH)	59,72	25,88
Итого:	-86,89	375,58

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} = -86,89 - 298 * 0.37558 = -198,81 \text{ кДж/моль}$$

Из справочных данных энергия Гиббса для бутантиола равна:

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} = -200,18 \text{ кДж/моль}$$

По полученным результатам видим, что расчётные и справочные значения энергии Гиббса практически не отличаются:

$$\Delta = 0,68 \%$$

Термодинамические функции вторбутилтиола можно рассчитать исходя из изопентана, поскольку, для этого вещества известны термодинамические данные:

Таблица 3.4 – Расчет вторбутантиола методом структурных групп

Этапы расчета	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль*К
1. Изопентан	-154,68	344,34
2. Замещение одной метильной группы на функц. группу (-SH)	59,72	25,88
Итого:	-94,96	370,22

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} = -94,96 - 298 * 0.37022 = -205,28 \text{ кДж/моль}$$

По справочным данным энергия Гиббса для вторбутантиола равна:

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} = -205,67 \text{ кДж/моль}$$

Здесь тоже наблюдаем практически полную сходимость результатов:

$$\Delta = 0,19 \%$$

Термодинамические функции тиофена можно рассчитать исходя из циклопентана, поскольку, для этого вещества известны термодинамические данные:

Таблица 3.5 – Расчет тиофена методом структурных групп

Этапы расчета	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль*К
1. Циклопентан	-77,4	293,4

2. Замещение одной метильной группы на функц. группу (-SH)	59,72	25,88
3. Замещение простой связи сложными (1=2), A=2, B=2	117,2	-3,8
4. Замещение простой связи сложными (1=2), A=2, B=2	117,2	-3,8
Итого:	216,72	311,68

$$\Delta G_{f,298}^o = 216,72 - 298 * 0.31168 = 123,84 \text{ кДж/моль}$$

По справочным данным энергия Гиббса для тиофена равна:

$$\Delta G_{f,298}^o = 126,96 \text{ кДж/моль}$$

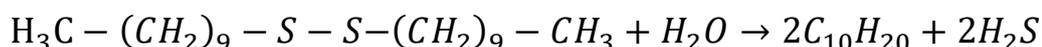
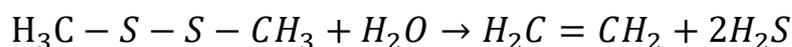
Видим, что для тиофена расчетные и справочные значения также сошлись:

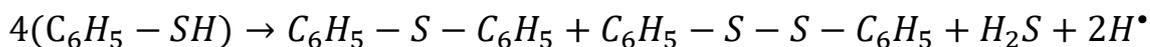
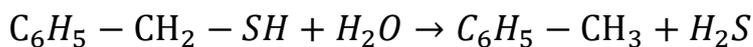
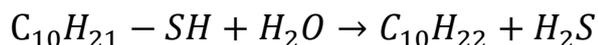
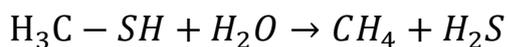
$$\Delta = 2,46 \%$$

### 3.5 Химизм превращений углеводородов и гетероатомных соединений в условиях акватермолиза

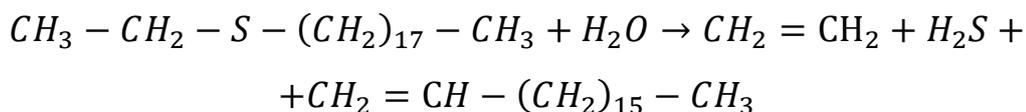
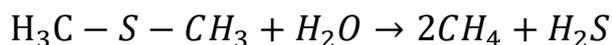
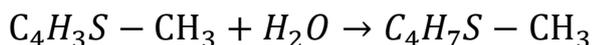
Изучение химизма превращений органических соединений в условиях акватермолиза представляет интерес для промышленного производства, для достижения более глубокого обессеривания нефтяных фракций.

К первой группе реакций относятся алифатические дисульфиды, такие как диметилдисульфид или дидецилдисульфид, и меркаптаны, в том числе метантиол, декантиол, бензилтиол и тиофенол:

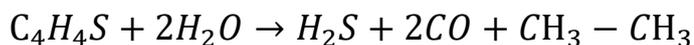




Ко второй группе реакций можно отнести метилтиофен и алифатические сульфиды (диметилсульфид и этилоктандицилсульфид):



В третью группу реакций входят тиофен и тетрагидротиофен:



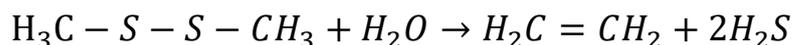
### 3.6 Расчет реакций акватермолиза

В условиях акватермолиза все серосодержащие соединения можно поделить на 3 группы. К соединениям первой группы относятся меркаптаны и алифатические дисульфиды. Данные соединения разлагаются с выделением сероводорода в интервале температур 100 – 500 К. Соединения второй группы включают в себя метилтиофен и сульфиды. При температуры ниже 400 К они образуют очень небольшое количество сероводорода, гораздо большее его количество выделяется при температуры выше 400 К. Третью группу составляют тиофен и тетрагидротиофен. Данные соединения образуют значительное количество сероводорода в интервале 400 – 700 К.

Исходя из этого, был выбран интервал температур 400 – 700 К для возможности удаления большего количества различных сернистых соединений.

Алифатические дисульфиды и меркаптаны

1) Диметилдисульфид



$$\Delta G_{f,298}^0 = \Delta H_{f,298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

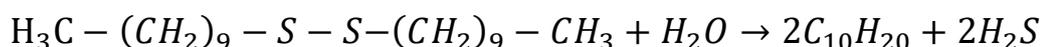
$$\Delta G_p = \Delta G_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2\Delta G_{\text{H}_2\text{S}} - \Delta G_{\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2} - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$$

Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Результаты расчета реакции обессеривания диметилдисульфида

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
400	-234,25	$3,91 \cdot 10^{30}$	-278,01
500	-223,6	$2,29 \cdot 10^{23}$	-277,55
600	-213,17	$3,62 \cdot 10^{18}$	-276,75
700	-202,62	$1,32 \cdot 10^{15}$	-275,91

2) Дидецилдисульфид



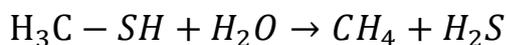
$$\Delta G_p = 2\Delta G_{\text{C}_{10}\text{H}_{20}} + 2\Delta G_{\text{H}_2\text{S}} - \Delta G_{\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{S}_2} - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$$

Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты расчета реакции обессеривания дидецилдисульфида

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
400	-265,44	$4,61 \cdot 10^{34}$	-363,82
500	-208,57	$6,17 \cdot 10^{21}$	-362,10
600	-141,82	$2,22 \cdot 10^{12}$	-358,83
700	-66,25	$8,79 \cdot 10^4$	-355,35

3) Метантиол



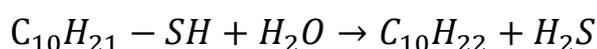
$$\Delta G_p = \Delta G_{\text{CH}_4} + \Delta G_{\text{H}_2\text{S}} - \Delta G_{\text{CH}_3\text{S}} - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$$

Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Результаты расчета реакции обессеривания метантиола

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
400	-189,76	$1,45 \cdot 10^{14}$	-169,95
500	-194,89	$9,27 \cdot 10^{16}$	-169,78
600	-200,13	$8,09 \cdot 10^{20}$	-169,49
700	-206,31	$6,48 \cdot 10^{26}$	-169,32

#### 4) Декантиол



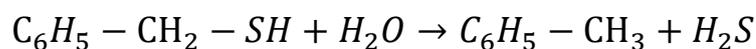
$$\Delta G_p = \Delta G_{C_{10}H_{22}} + \Delta G_{H_2S} - \Delta G_{C_{10}H_{21}SH} - \Delta G_{H_2O}$$

Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Результаты расчета реакции обессеривания декантиола

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
400	-206,95	$1,06 \cdot 10^{27}$	-180,88
500	-196,6	$3,12 \cdot 10^{19}$	-180,13
600	-185,57	$5,31 \cdot 10^{18}$	-179,50
700	-176,6	$4,53 \cdot 10^{17}$	-178,66

#### 5) Бензилтиол (1 реакция)



$$\Delta G_p = \Delta G_{C_7H_8} + \Delta G_{H_2S} - \Delta G_{C_7H_7SH} - \Delta G_{H_2O}$$

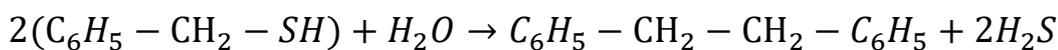
Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Результаты расчета реакции обессеривания бензилтиола

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
400	-180,59	$2,99 \cdot 10^{13}$	-300,10
500	-206,59	$9,7 \cdot 10^{17}$	-294,88
600	-237,08	$5,87 \cdot 10^{24}$	-290,90

700	-271,4	$2,77 \cdot 10^{35}$	-293,40
-----	--------	----------------------	---------

6) Бензилтиол (2 реакция)



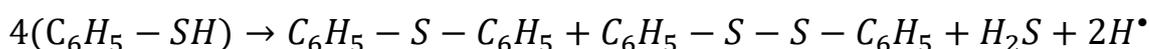
$$\Delta G_p = \Delta G_{C_{14}H_{14}} + 2\Delta G_{H_2S} - 2\Delta G_{C_7H_8S} - \Delta G_{H_2O}$$

Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Результаты расчета реакции обессеривания бензилтиола

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
400	-260,55	$1,03 \cdot 10^{27}$	-340,58
500	-261,61	$1,12 \cdot 10^{27}$	-308,02
600	-310,61	$2,14 \cdot 10^{27}$	-281,58
700	-361,98	$1,06 \cdot 10^{34}$	-255,83

7) Тиофенол



$$\Delta G_p = \Delta G_{C_{12}H_{10}S} + \Delta G_{C_{12}H_{10}S_2} + \Delta G_{H_2S} + 2\Delta G_{H^{\bullet}} - 4\Delta G_{C_6H_6S}$$

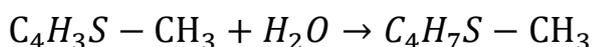
Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Результаты расчета реакции обессеривания тиофенола

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
400	-762,62	$3,90 \cdot 10^{99}$	199,38
500	-961,31	$2,70 \cdot 10^{100}$	217,57
600	-1173,74	$1,54 \cdot 10^{102}$	247,90
700	-1401,54	$3,87 \cdot 10^{104}$	288,09

Метилтиофен, алифатические сульфиды

1) Метилтиофен (1 реакция)



$$\Delta G_p = \Delta G_{C_5H_{10}S} - \Delta G_{C_5H_6S} - \Delta G_{H_2O}$$

Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Результаты расчета реакции обессеривания метилтиофена

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
400	-163,06	$1,47 \cdot 10^{12}$	-107,22
500	-171,12	$7,9 \cdot 10^{14}$	-104,92
600	-178,9	$4,9 \cdot 10^{18}$	-103,41
700	-186,74	$2,44 \cdot 10^{24}$	-102,53

2) Метилтиофен (2 реакция)



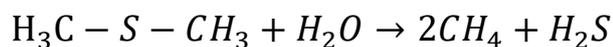
$$\Delta G_p = \Delta G_{C_{10}H_{20}S} + \Delta G_{H_2S} - 2\Delta G_{C_5H_6S} - \Delta G_{H_2O}$$

Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Результаты расчета реакции обессеривания метилтиофена

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
400	-223,45	$1,52 \cdot 10^{29}$	38,74
500	-319,45	$2,37 \cdot 10^{33}$	44,29
600	-419,23	$3,15 \cdot 10^{36}$	51,66
700	-522,48	$9,76 \cdot 10^{38}$	59,09

3) Диметилсульфид



$$\Delta G_p = 2\Delta G_{CH_4} + \Delta G_{H_2S} - \Delta G_{C_2H_6S} - \Delta G_{H_2O}$$

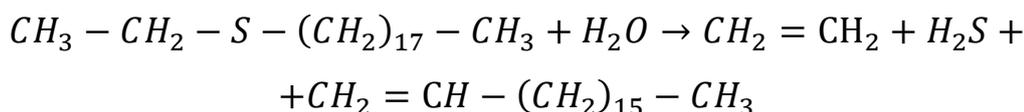
Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Результаты расчета реакции обессеривания диметилсульфида

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
----------------	-------------------------	-------	------------

400	-83,48	$1,7 \cdot 10^6$	-107,72
500	-92,87	$1,22 \cdot 10^8$	-105,80
600	-103,57	$6,61 \cdot 10^{10}$	-103,79
700	-116,41	$1,59 \cdot 10^{15}$	-102,07

4) Этилоктадицилсульфид



$$\Delta G_p = \Delta G_{C_{18}H_{34}} + \Delta G_{H_2S} + \Delta G_{C_{18}H_{32}S} - \Delta G_{C_{18}H_{36}S} - \Delta G_{H_2O}$$

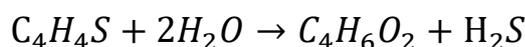
Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Результаты расчета реакции обессеривания этилоктадицилсульфида

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
400	-567,84	$1,43 \cdot 10^{74}$	-399,89
500	-455,16	$3,56 \cdot 10^{47}$	-401,61
600	-316,89	$3,88 \cdot 10^{27}$	-401,32
700	-154,51	$3,39 \cdot 10^{11}$	-400,44

Тиофен, тетрагидро тиофен

1) Тиофен (1 реакция)



$$\Delta G_p = \Delta G_{C_4H_6O_2} + \Delta G_{H_2S} - \Delta G_{C_4H_4S} - 2\Delta G_{H_2O}$$

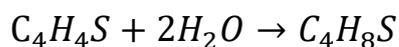
Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Результаты расчета реакции обессеривания тиофена

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
400	39,4	$7,01 \cdot 10^{-6}$	116,09
500	1,61	$6,71 \cdot 10^{-1}$	135,58
600	-44,24	$2,63 \cdot 10^3$	174,17

700	-83,23	$1,53 \cdot 10^6$	191,29
-----	--------	-------------------	--------

2) Тиофен (2 реакция)



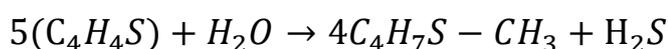
$$\Delta G_p = \Delta G_{C_4H_8S} - \Delta G_{C_4H_4S} - 2\Delta G_{H_2O}$$

Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Результаты расчета реакции обессеривания тиофена

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
400	-488,91	$3,05 \cdot 10^{36}$	-303,94
500	-542,32	$1,64 \cdot 10^{47}$	-303,90
600	-598,76	$3,58 \cdot 10^{62}$	-294,05
700	-657,9	$8,24 \cdot 10^{85}$	-285,63

3) Тиофен (3 реакция)



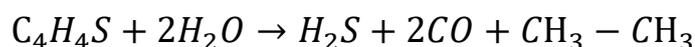
$$\Delta G_p = 4\Delta G_{C_4H_7S-CH_3} + \Delta G_{H_2S} - 5\Delta G_{C_4H_4S} - \Delta G_{H_2O}$$

Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Результаты расчета реакции обессеривания тиофена

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
400	703,02	$1,55 \cdot 10^{-92}$	1223,56
500	633,78	$6,12 \cdot 10^{-67}$	1302,12
600	549,52	$1,44 \cdot 10^{-48}$	1342,92
700	451,37	$2,08 \cdot 10^{-34}$	1395,53

4) Тиофен (4 реакция)



$$\Delta G_p = \Delta G_{H_2S} + 2\Delta G_{CO} + \Delta G_{C_2H_6} - \Delta G_{C_4H_4S} - 2\Delta G_{H_2O}$$

Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Результаты расчета реакции обессеривания тиофена

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
400	174,58	$1,59 \cdot 10^{-23}$	-42,03
500	165,83	$4,73 \cdot 10^{-18}$	-41,23
600	153,84	$4,04 \cdot 10^{-14}$	-40,10
700	139,4	$3,96 \cdot 10^{-11}$	-38,67

5) Тетрагидротиофен



$$\Delta G_p = \Delta G_{C_4H_{10}} + \Delta G_{H_2S} - \Delta G_{C_4H_8S}$$

Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3.21.

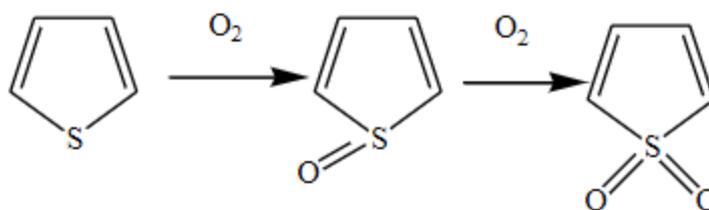
Таблица 3.21 – Результаты расчета реакции обессеривания тетрагидротиофена

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
400	195,78	$2,46 \cdot 10^{-15}$	85,64
500	216,45	$1,43 \cdot 10^{-19}$	88,66
600	237,01	$1,73 \cdot 10^{-25}$	81,24
700	257,62	$2,28 \cdot 10^{-34}$	74,62

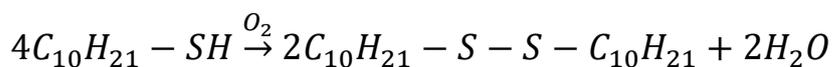
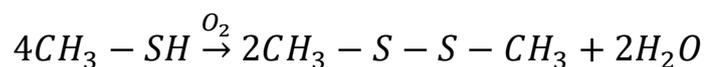
**3.7 Химизм превращений углеводородов и гетероатомных соединений в условиях окислительного обессеривания**

На данный момент одним из самых распространенных окислителей является пероксид водорода вместе с разнообразными катализаторами. Однако более интересным окислителем для изучения является кислород.

В процессе гетерогенного каталитического окислительного десульфирования происходит парциальное окисление тиофена с образованием соответственных сульфоксидов:

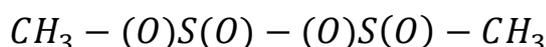
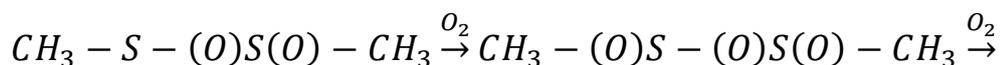


Реакции окисления меркаптанов, на примере метантиола и декантиола, будут протекать следующим образом:

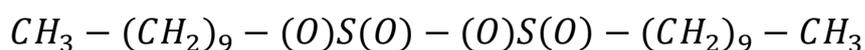
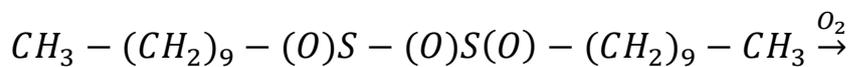
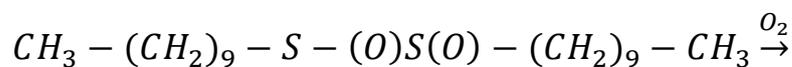
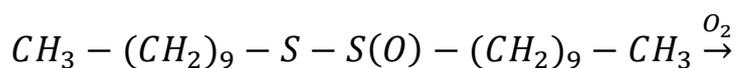
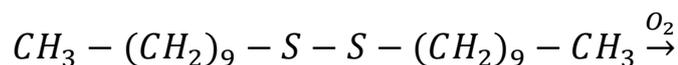


Реакции окисления дисульфидов протекают по-другому механизму.

Окисление диметилдисульфида:



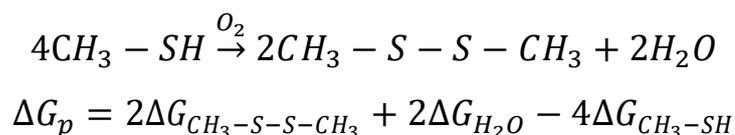
Окисление дидецилдисульфида:



### 3.8 Расчет реакций при окислительном обессеривании с использованием кислорода

Окислительное обессеривание меркаптанов проводится при относительно низкой температура (50 – 150 К) и атмосферном давлении. Но для окисления тифена и дисульфидов требуются более высокие температуры. Поэтому был выбран интервал температур 50 – 350 К, чтобы оценить степень обессеривания каждого типа соединений.

1) Окисление метантиола:

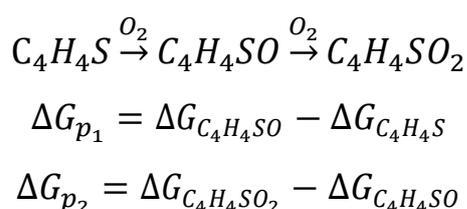


Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3.22.

Таблица 3.22 – Результаты расчета реакции обессеривания метантиола

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
50	-774,84	$6,63 \cdot 10^{57}$	-689,70
150	-878,04	$2,77 \cdot 10^{76}$	-715,09
250	-981,2	$3,23 \cdot 10^{102}$	-740,35
350	-1084,38	$4,08 \cdot 10^{141}$	-763,59

2) Окисление тиофена:



Результаты проведенных расчетов представлены в таблицах 3.23 и 3.24.

Таблица 3.23 – Результаты расчета первой стадии обессеривания тиофена

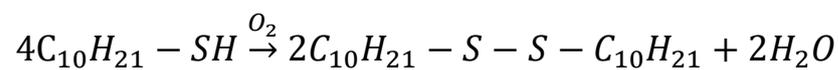
Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
50	-47,89	$1,08 \cdot 10^{50}$	-57,80
150	-41,65	$3,19 \cdot 10^{14}$	-57,62
250	-35,39	$2,48 \cdot 10^7$	-50,68

350	-32,21	$6,42 \cdot 10^4$	-48,10
-----	--------	-------------------	--------

Таблица 3.24 – Результаты расчета второй стадии обессеривания тиофена

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
50	-52,794	$1,43 \cdot 10^{55}$	-57,81
150	-42,738	$7,64 \cdot 10^{14}$	-49,00
250	-32,682	$6,74 \cdot 10^6$	-48,72
350	-22,626	$2,38 \cdot 10^3$	-44,90

3) Окисление декантиола:



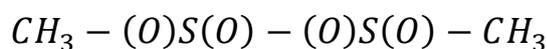
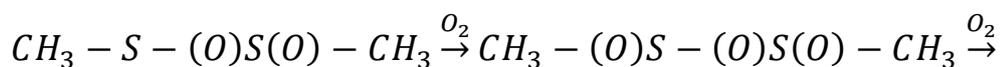
$$\Delta G_p = 2\Delta G_{C_{10}H_{21}-S-S-C_{10}H_{21}} + 2\Delta G_{H_2O} - 4\Delta G_{C_{10}H_{21}-SH}$$

Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3.25.

Таблица 3.25 – Результаты расчета первой реакции обессеривания декантиола

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
50	-549,5	$5,75 \cdot 10^{71}$	-401,28
150	-417,12	$3,78 \cdot 10^{43}$	-233,17
250	-284,72	$6,14 \cdot 10^{24}$	-64,87
350	-152,28	$2,31 \cdot 10^{11}$	103,55

4) Окисление диметилдисульфида:



$$\Delta G_{p_1} = \Delta G_{CH_3-S-S(O)-CH_3} - \Delta G_{CH_3-S-S-CH_3}$$

$$\Delta G_{p_2} = \Delta G_{CH_3-S-(O)S(O)-CH_3} - \Delta G_{CH_3-S-S(O)-CH_3}$$

$$\Delta G_{p_3} = \Delta G_{CH_3-(O)S-(O)S(O)-CH_3} - \Delta G_{CH_3-S-(O)S(O)-CH_3}$$

$$\Delta G_{p_4} = \Delta G_{CH_3-(O)S(O)-(O)S(O)-CH_3} - \Delta G_{CH_3-(O)S-(O)S(O)-CH_3}$$

Результаты проведенных расчетов представлены в таблицах 3.26 – 3.29.

Таблица 3.26 – Результаты расчета первой стадии обессеривания диметилдисульфида

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
50	15,91	$4,22 \cdot 10^{-3}$	17,66
150	34,62	$5,84 \cdot 10^{-8}$	37,77
250	53,33	$2,68 \cdot 10^{-19}$	56,58
350	72,03	$5,6 \cdot 10^{-76}$	75,88

Таблица 3.27 – Результаты расчета второй стадии обессеривания диметилдисульфида

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
50	-1,84	$8,36 \cdot 10^1$	0,70
150	-99,93	$6,31 \cdot 10^{34}$	0,20
250	-198,02	$2,37 \cdot 10^{41}$	-1,90
350	-296,1	$1,56 \cdot 10^{44}$	-3,70

Таблица 3.28 – Результаты расчета третьей стадии обессеривания диметилдисульфида

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
50	-103,748	$2,45 \cdot 10^{108}$	-101,80
150	14,454	$9,26 \cdot 10^{-6}$	-107,30
250	132,656	$1,91 \cdot 10^{-28}$	-107,70
350	250,848	$3,64 \cdot 10^{-38}$	-119,10

Таблица 3.29 – Результаты расчета четвертой стадии обессеривания диметилдисульфида

Температура, К	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$K_p$	$\Delta H$
50	-59,329	$9,61 \cdot 10^{61}$	-50,20
150	-58,119	$1,74 \cdot 10^{20}$	-56,20
250	-56,909	$7,78 \cdot 10^{11}$	-63,80
350	-55,699	$2,06 \cdot 10^8$	-53,10

На основе проведенных расчетов можем сделать вывод, что условия для окислительного обессеривания мягче, чем для акватермолиза. Для данного процесса требуется более низкая температура и давление, но зато возникает проблема удаления дисульфидов и сульфонов из топлива после проведения реакции.

По полученным результатам хорошо видно, что в процессе акватермолиза дисульфиды лучше всего удаляются при 400 К, повышение температуры приводит к повышению энергии Гиббса и уменьшению константы равновесия. Для тиолов повышение температуры сказывается благоприятно, наблюдается снижение энергии Гиббса и рост константы равновесия. Однако повышение температуры не обязательно, так как при 400 К значения константы равновесия достаточно велико. Для реакций с метилтиофеном наблюдается аналогичная картина, как и для тиолов. Повышение температуры приводит к снижению энергии Гиббса, но значения энергии Гиббса и константы равновесия при 400 К приемлемы для проведения реакции. Для сульфидов с небольшим радикалом рекомендуется проводить реакцию при 700 К, для более вероятного ее протекания. Сульфиды с большим радикалом реагируют на повышение температуры обратно, поэтому рекомендуется проведение реакции при 400 К. Для

тиофена было рассмотрено несколько вариантов реакций. Первая реакция начинает протекать от 600 К. Второй вариант более вероятен и протекает при 400 К. Остальные реакции обессеривания тиофена не протекают. Так же и для тетрагидротиофена реакция не протекает.

В окислительном обессеривании реакции обессеривания тиолов вероятнее всего протекают при 50 К. Рост температуры способствует улучшению исследуемых параметров, но в этом нет необходимости. Для окисления тиофена также рекомендуется температура 50 К. Повышение температуры приводит к ухудшению протекания реакции. При окислении дисульфидов, первая стадия реакции не протекает, поэтому окисления не происходит.

В процессе акватермолиза все серосодержащие соединения окисляются до сероводорода, который гораздо проще отделить от очищенного топлива, чем сульфоны и дисульфиды.

Поэтому, несмотря на более сложные условия протекания реакций, процесс акватермолиза более интересен и эффективен, поскольку позволят провести более глубокую очистку от серосодержащих соединений, нежели окислительное обессеривание. После проведения обессеривания окислением кислородом, необходимо проводить удаление окисленных соединений процессом адсорбции. После чего адсорбент необходимо восстанавливать, либо заменять, что в свою очередь тоже затратно. И также процесс акватермолиза проще в аппаратном оформлении, поскольку не требует сложной очистки от окисленных серосодержащих соединений.

Как мы можем наблюдать по полученным результатам, в процессе акватермолиза возможно протекание большего количества реакций, соответственно удаление из топлива

большого количества сернистых соединений. Также стоит отметить, что при повышенной температуре в процессе акватермолиза протекание реакций более вероятно.

Несмотря на то, что для акватермолиза требуется более высокая температура, в результате мы получаем более глубокую очистку топлива с использованием более простых аппаратов.

### 3.9 Технологические схемы процессов обессеривания

На рисунках 10 и 11 представлены разработанные нами технологические схемы процессов акватермолиза и окислительного обессеривания с использованием кислорода, для наглядного представления о сложности аппаратного оформления каждого процесса.

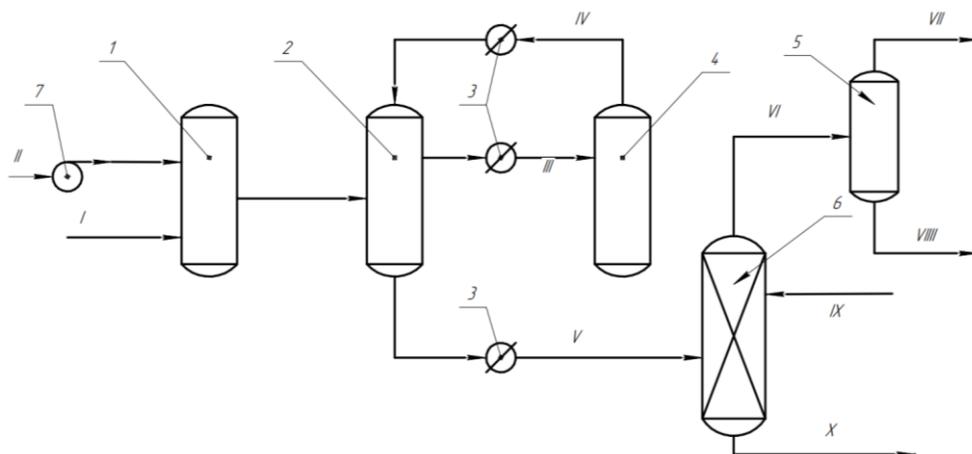


Рисунок 10 - Технологическая схема окислительного обессеривания нефтепродуктов на примере дизельного топлив

1 – окислительная колонна; 2 – адсорбер; 3 – холодильники; 4 – десорбер; 5 – конденсатор; 6 – колонна осушки ДФ; 7 - насос; I – исходное сырье; II – воздух; III – использованный адсорбент; IV – восстановленный адсорбент; V – неосушенная ДФ; VI – легкие УГ с водой; VII – легкие УГ; VIII – конденсат; IX – флегма на орошение; X – осушенная ДФ.

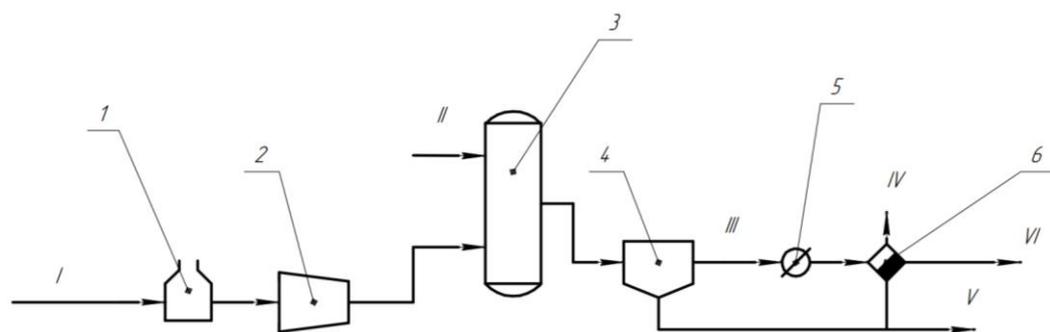


Рисунок 11 – Технологическая схема процесса акватермолиза  
 1 – печь; 2 – турбодетандер; 3 – реакционная камера; 4 – отстойник; 5 – холодильник; 6 – сепаратор; I – исходное сырье; II – вода; III – обезвоженный продукт; IV – сероводород; V – вода; VI – очищенный продукт.

Проведя сравнение приведенных технологических схем, видим, что для процесса окислительного обессеривания требуется более сложное оборудование, так как после проведения окисления, необходимо удалять такие сложные соединения как сульфоны и дисульфиды. В акватермолизе используется гораздо меньшее количество аппаратов, потому что после окисления топливо необходимо очистить только от большого содержания воды и отделить сероводород, поскольку все серосодержащие соединения окисляются до него. Поэтому можем сделать вывод о том, что акватермолиз более выгодный (в аппаратурном оформлении) процесс.

В реакционной камере топливо смешивается с большим количеством воды. Компонентный состав потока на выходе из аппарата представлен в таблице 3.30.

Таблица 3.30 – На выходе из реакционной камере (т. /год)

Дизельная фракция	1000000
Вода	69166
сероводород	7300
водород	30

метан	250
этан	115
пропан	9238
бутан	3343

Далее поток проходит фазу отстаивания, для удаления основного количества воды из потока. Состав потока после отстойника представлен в таблице 3.31.

Таблица 3.31 – На выходе из отстойника (т. /год)

Дизельная фракция	1000000
Вода	8300
сероводород	7300
водород	30
метан	250
этан	115
пропан	9238
бутан	3343

Далее приступили к расчету материального баланса разработанной технологической схемы для акватермолиза. Расчеты были начаты с трехфазного сепаратора.

При создании потока и проектировании сепаратора были использованы данные представленные в таблице 3.32.

Таблица 3.32 - Фракционный состав ДФ (%об.)

% выкипания	Т, С
5	180
50	265
90	342
96	352

Для технологического расчета были использованы данные из Unisim Design после проектирования сепаратора в программе.

На рисунке 12 представлены габаритные размеры спроектированного аппарата.

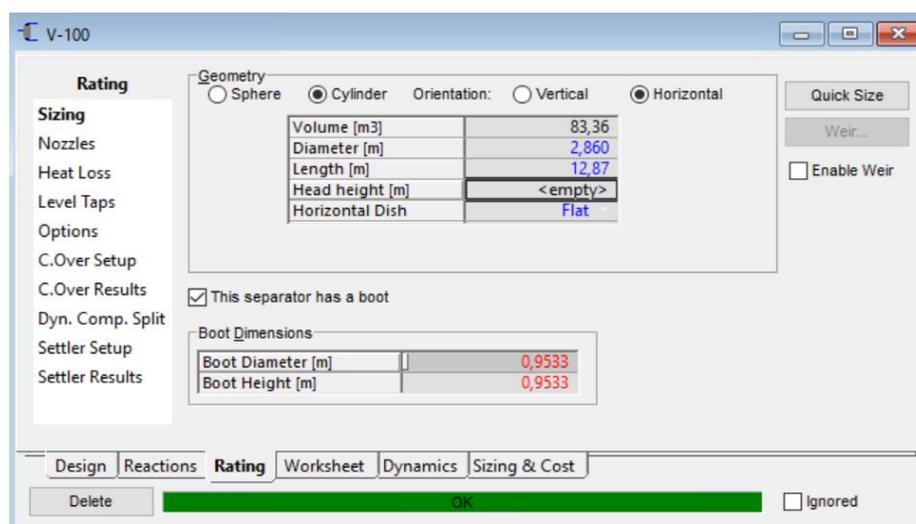


Рисунок 12 – Габаритные размеры сепаратора из Unisim Design

Таблица 3.33 – Основные свойства потоков

Название	Flow	Gas	DF	Water
Температура, °C	20	20	20	20
Давление, кРа	600	600	600	600
Молярный расход, кг*моль/ч	636,2	2,222	600,4	33,58
Массовый расход, кг/ч	117 300	46,52	116 700	605,9

Далее приступили к механическому расчету спроектированного сепаратора. Механический расчет включает расчет толщины обечайки, подбор крышки, днища, фланцев и люка, расчет штуцеров и расчет и подбор опоры аппарата.

В результате проведенных расчетов были получены следующие данные:

Таблица 3.34 - Параметры днища (крышки)

$D_B$ , мм	$s$ , мм	$h_n$ , мм	$h$ , мм	$F$ , м <sup>2</sup>	$V$ , м <sup>3</sup>	Масса, кг
3000	12	750	400	10,1	3,817	970

Таблица 3.35 - Результаты расчета и подбора штуцеров.

Назначение штуцера	$D_y$ , мм	$d_n$ , мм	$D_\phi$ , мм	$h$ , мм	$D_6$ , мм	$D_1$ , мм	$m$ , кг	болты	
								$d_6$	$z$
Вход смеси	600	630	780	31	725	685	39,4	M27	20
Выход газа	20	18	95	12	65	45	0,51	M12	4
Выход воды	250	273	390	25	350	320	10,7	M20	12
Выход нефти	600	630	780	31	725	685	39,4	M27	20

Таблица 3.36 - Характеристики люка.

$D_6$ , мм	$D_\phi$ , мм	$D_6$ , мм	$h$ , мм	$s$ , мм	$s_l$ , мм	$L$ , мм	$l$ , мм	$l_l$ , мм	Болты		Масса, кг
									$d_6$ , мм	$z$	
400	610	540	63	590	50	16	440	260	M36	16	230

Таблица 3.37 – Параметры аппарата

Диаметр, Двн, мм	Длина, L, мм	Объем, V, м <sup>3</sup>	Срок службы, лет, не менее	Масса, кг	Давление Условное, МПа	Толщина стенки обечайки, мм	Люк-лаз, D, мм	Количество опор, шт
3000	15240	100	20	25900	1,0	12	600	2

Таблица 3.38 - Основные размеры опоры.

$R$ , мм	$L$ , мм	$l_1$ , мм	$l_l$ , мм	$h$ , мм	$h_l$ , мм	$s_2$ , мм	$s_l$ , мм	$m$ , кг
1520	2640	2660	1246	880	320	20	14	316,0

Таблица 3.39 – Параметры стандартных штуцеров

Вход смеси, Ду,мм	Выход газа Ду,мм	Выход нефти Ду,мм	Выход воды Ду,мм	Для предохранительного клапана Ду,мм	Для дренажа Ду,мм	Для пропарок Ду,мм
600	300	300	300	200	150	50

Таблица 3.40 – Параметры штуцеров для датчиков автоматизации

Для датчиков уровня Ду,мм	Для датчиков уровня Ду,мм	Для регуляторов уровня Ду,мм	Для сигнализаторов уровня Ду,мм	Для термометра Ду,мм	Для дифманометра Ду,мм	Для манометра Ду,мм	Для термометра сопротивления Ду,мм	Для указателя уровня Ду,мм
150	50	50	50	50 M27x2	50 M20x1.,5	50 M20x1.,5	50 M20x1.,5	50

## **4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ**

Разработка НИ производится группой работников, состоящей из двух человек – руководителя и студента.

Данная выпускная квалификационная работа заключается в исследовании процессов удаления сернистых соединений из нефтяных фракций.

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является определение перспективности и успешности НИ, оценка его эффективности, уровня возможных рисков, разработка механизма управления и сопровождения конкретных проектных решений на этапе реализации.

Для достижения обозначенной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Оценить коммерческий потенциал и перспективность разработки НИ;
2. Осуществить планирование этапов выполнения исследования;
3. Рассчитать бюджет затрат на исследования;
4. Произвести оценку научно-технического уровня исследования и оценку рисков.

### **4.1 Потенциальные потребители результатов исследования**

В качестве потенциальных потребителей нового способа удаления сернистых соединений из нефтяных фракций выступают промышленные предприятия нефтеперерабатывающей отрасли.

## 4.2 Анализ конкурентных технических решений

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Целесообразно проводить данный анализ с помощью оценочной карты. Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений представлена в таблице 4.1. Критерии оценки подбираются, исходя из выбранных объектов сравнения с учетом их технических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации.

Таблица 4.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		БФ	БК1	БК2	КФ	КК1	КК2
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Повышение эффективности производства	0,20	5	5	5	1	1	1
2. Подбор оптимального режима процесса	0,20	4	4	5	0,8	0,8	1
3. Аппаратурное оформление	0,05	5	4	4	0,25	0,2	0,2
4. Простота использования	0,10	5	4	3	0,25	0,2	0,15
5. Глубина очистки	0,10	3	3	3	0,45	0,45	0,45
Экономические критерии оценки эффективности							
6. Цена	0,20	5	3	3	1	0,6	0,6
7. Конкурентоспособность	0,15	3	5	4	0,45	0,75	0,45
<b>Итого</b>	<b>1</b>	<b>30</b>	<b>29</b>	<b>27</b>	<b>4,2</b>	<b>4,0</b>	<b>3,85</b>

Где  $B_{\Phi}$  – фактический способ;

$B_{K1}$  – способ конкурента 1;

$B_{K2}$  – способ конкурента 2.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum V_i \times B_i$$

где  $K$  – конкурентоспособность вида;

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

$B_i$  – балл  $i$ -го показателя.

По данным оценочной карты можно сделать вывод о достаточной конкурентоспособности на российском рынке разрабатываемого компьютерного модуля. Положительной стороной продукта является чувствительность способа к составу перерабатываемого сырья, что позволяет проводить одинаково глубокую очистку при различных сернистых соединениях, а также цена на фактический продукт ниже, чем на продукты конкурентов. Недостаток разработанного способа – ограниченная функциональность.

### 4.3 SWOT-анализ

Произведем также в данном разделе SWOT – анализ НИ, позволяющий оценить факторы и явления, способствующие или препятствующие продвижению проекта на рынок.

Сильные стороны — это факторы, которые положительно сказываются на развитии проекта. Сюда обычно включают все, что превращает функционирование в успешную и конкурентную работу.

Слабые стороны– это недостаток, упущение или ограниченность научно-исследовательского проекта, которые препятствуют достижению его целей. Это то, что плохо получается в рамках проекта или где он располагает недостаточными возможностями или ресурсами по сравнению с конкурентами.

Возможности включают в себя любую предпочтительную ситуацию в настоящем или будущем, возникающую в условиях окружающей среды проекта: тенденцию, изменение или предполагаемую потребность, которая поддерживает спрос на результаты проекта и позволяет руководству проекта улучшить свою конкурентную позицию.

Угроза представляет собой любую нежелательную ситуацию, тенденцию или изменение в условиях окружающей среды проекта, которые имеют разрушительный или угрожающий характер для его конкурентоспособности в настоящем или будущем. В качестве угрозы может выступать барьер, ограничение или что-либо еще, что может повлечь за собой проблемы, разрушения, вред или ущерб, наносимый проекту.

На первом этапе SWOT анализа в таблице 4.2 были описаны сильные и слабые стороны проекта, выявлены возможности и угрозы реализации НИ.

Таблица 4.2 – Матрица SWOT анализа

Сильные стороны	Возможности во внешней среде
С1. Экономичность и энергоэффективность технологии.	В1. Использование инновационной инфраструктуры НИ ТПУ.
С2. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями.	В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт.
С3. Глубокая очистка.	В3. Повышение стоимости конкурентных разработок.
Слабые стороны	Угрозы внешней среды
Сл1. Сложные условия для протекания процесса.	У1. Появление более эффективных разработок у конкурентов.

Сл2. Вредный и дешевый продукт окисления сернистых соединений.	У2. Развитая конкуренция технологий производства.
Сл3. Отсутствие квалифицированного персонала на производстве, умеющего работать с данной технологией.	У3. Введение дополнительных государственных требований к сертификации продукции.

После того как сформулированы четыре области SWOT, переходят к реализации второго этапа, который состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений, интерактивная матрица проекта представлена в Таблице 4.3.

Таблица 4.3 - Интерактивная матрица проекта

	Сильные стороны			Слабые стороны			
		С1	С2	С3	Сл1	Сл2	Сл3
Возможности проекта	В1	+	+	0	-	-	-
	В2	+	+	+	-	-	+
	В3	+	+	+	-	+	-

	Сильные стороны			Слабые стороны			
		С1	С2	С3	Сл1	Сл2	Сл3
Угрозы проекта	У1	+	+	0	0	+	-
	У2	+	+	0	-	-	-
	У3	0	+	0	-	-	-

В результате анализа интерактивной матрицы проекта, представленной в таблице 4.3, были определены:

Корреляция сильных сторон и возможностей: В1С1С2; В2С1С2С3 и В3С1С2С3.

Корреляция сильных сторон и угроз: У1С1С2; У2С1С2 и У3С2.

Корреляция слабых сторон проекта и его возможностей: В»Сл3.

Корреляция слабых сторон и угроз: У1Сл2.

В результате проведения SWOT-анализа установили, что проектируемый продукт обладает рядом достоинств, среди которых основными являются повышенная эффективность, относительно разработок конкурентов, а также низкая цена. Таким образом, в ходе продвижения продукта на рынке необходимо постоянно совершенствовать предлагаемую разработку путём постоянных вложений в научные исследования, но при этом придерживаться ценовой политики, позволяющей потребителям приобретать продукт по доступной цене. Сохранению относительно низкой цены способствует вовлечение в исследования бюджетных средств.

Самой большой угрозой для проекта является появление более эффективных разработок у конкурентов.

Что касается слабых сторон, то их возможно компенсировать только постоянным анализом внешней и внутренней среды, в соответствии с которым и разрабатывать стратегию продвижения продукта на рынке.

В рамках третьего этапа составляется итоговая матрица SWOT-анализа, представленная в таблице 4.5.

Таблица 4.5 - Итоговая матрица SWOT-анализа

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Экономичность и энергоэффективность технологии. С2. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями. С3. Глубокая очистка.	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Сложные условия для протекания процесса. Сл2. Вредный и дешевый продукт окисления сернистых соединений. Сл3. Отсутствие квалифицированного персонала на производстве, умеющего работать с
--	--	---

		данной технологией
<p>Возможности:</p> <p>В1. Использование инновационной инфраструктуры НИ ТПУ.</p> <p>В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт.</p> <p>В3. Повышение стоимости конкурентных разработок.</p>	<p>1. Повышение эффективности использования разрабатываемого продукта путём постоянных исследований.</p> <p>2. Выбор грамотной рыночной стратегии по продвижению проектируемого продукта.</p> <p>3. Сохранение доступной для потребителя цены на проектируемый продукт</p>	<p>Создание инжиниринговой услуги, способной обучить работать в рамках проекта с использованием всей доступной инфраструктуры.</p>
<p>Угрозы:</p> <p>У1. Появление более эффективных разработок у конкурентов.</p> <p>У2. Развитая конкуренция технологий производства.</p> <p>У3. Введение дополнительных государственных требований к сертификации продукции.</p>	<p>1. Следование тенденции к снижению стоимости продукта.</p> <p>2. Наиболее эффективное использование инфраструктуры и оборудования, доступных для разработки продукта.</p> <p>3. Анализ цен на продукты конкурентов, результирующий в формирование цены разрабатываемого продукта</p>	<p>Необходима дальнейшая разработка способа и его уточнение</p>

#### 4.4 Планирование работ по научно-техническому исследованию

##### 4.4.1 Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение участников каждой работы;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Для выполнения научных исследований формируется рабочая группа, в состав которой могут входить научные сотрудники и преподаватели, инженеры, техники и лаборанты, численность групп может варьироваться. По каждому виду запланированных работ устанавливается соответствующая должность исполнителей.

Перечень этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – 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
	3	Подбор и изучение материалов по теме	Бакалавр
	4	Календарное планирование работ	Руководитель Бакалавр
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Проведение теоретических расчетов и обоснований	Руководитель Бакалавр
	6	Обработка экспериментальных данных	Бакалавр
Обобщение и оценка результатов	7	Оценка эффективности полученных результатов (оценка адекватности проведенных расчетов)	Бакалавр
Оформление отчета по НИР	8	Составление пояснительной записки	Бакалавр

#### 4.4.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудовые затраты в большинстве случаев образуют 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  $t_{ожі}$  используется следующая формула:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5},$$

где  $t_{ожі}$  – 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  $T_p$ , учитывающая параллельность выполнения работ по нескольким исполнителями.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i},$$

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

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

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

#### **4.4.3 Разработка графика проведения научного исследования**

Наиболее удобным и наглядным представлением проведения научных работ является построение ленточного графика 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:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}},$$

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:

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

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.

Расчет коэффициента календарности:

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

Таблица 4.7 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоёмкость работ									Исполнители	Длительность работ в рабочих днях $T_{pi}$			Длительность работ в календарных днях $T_{ki}$		
	$T_{min}$ , чел–дни			$T_{max}$ , чел–дни			$T_{ож}$ , чел– дни				Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3							
Выбор темы ВКР	1	1	1	2	2	2	1,4	1,4	1,4	Студент, научный руководитель	0,7	0,7	0,7	1,04	1,04	1,04
Составление и утверждение плана работ	1	1	1	2	2	2	1,4	1,4	1,4	Научный руководитель	1,4	1,4	1,4	2,07	2,07	2,07
Подбор и изучение материалов по теме	2	2	3	3	3	5	2,4	2,4	3,8	Студент	2,4	2,4	3,8	3,55	3,55	5,62
Выбор направления исследования	1	1	1	2	1	2	1,4	1	1,4	Студент, научный руководитель	0,7	0,5	0,7	1,04	0,74	1,04
Календарное планирование работ	1	1	1	3	4	4	1,8	2,2	2,2	Студент, научный руководитель	0,9	1,1	1,1	1,33	1,63	1,63
Литературный обзор	20	21	22	25	25	27	22	22,6	24	Студент	22	22,6	24	32,56	33,45	35,52
Работа с моделью технологического процесса	24	26	28	28	30	32	25,6	27,6	29,6	Студент	25,6	27,6	29,6	37,89	40,85	43,81
Анализ экспериментальных данных	10	11	12	12	13	14	10,8	11,8	12,8	Студент	10,8	11,8	12,8	15,98	17,46	18,94
Обсуждение результатов и оценка	8	8	9	10	10	12	8,8	8,8	10,2	Студент, научный руководитель	4,4	4,4	5,1	6,51	6,51	7,55

эффективности проведенных исследований																
Написание раздела «Финансовый менеджмент»	4	4	4	6	6	6	4,8	4,8	4,8	Студент	4,8	4,8	4,8	7,10	7,10	7,10
Написание раздела «Социальная ответственность»	2	2	2	3	3	3	2,4	2,4	2,4	Студент	2,4	2,4	2,4	3,55	3,55	3,55
Оформление ВКР	10	9	8	14	13	16	11,6	10,6	11,2	Студент	11,6	10,6	11,2	17,17	15,69	16,58

Составлен план научного исследования, в котором разработан календарный план выполнения работ. Для построения таблицы временных показателей проведения НИ был рассчитан коэффициент календарности. С помощью показателей в табл. 4.8 был разработан календарный план-график проведения НИ по теме. Для иллюстрации календарного плана была использована диаграмма Ганта, указывающая на целесообразность проведения данного исследования.

-  – научный руководитель
-  – студент

Таблица 4.8 Календарный план-график проведения научного исследования

№ ра бот	Вид работ	Исполни тели	Т <sub>кi</sub> , кал. дн.	Продолжительность выполнения работ													
				январь			февраль			март			апрель			май	
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
1	Выбор темы ВКР	Ст, НР	1	■													
2	Составление и утверждение плана работ	НР	2		■												
3	Подбор и изучение материалов по теме	Ст	3			■											
4	Выбор направления исследования	Ст, НР	1														
5	Календарное планирование работ	Ст, НР	1														
6	Литературный обзор	Ст	33				■	■	■								
7	Работа с моделью технологического процесса	Ст	38							■	■	■	■				
8	Анализ экспериментальных данных	Ст	16											■	■	■	
9	Обсуждение результатов и оценка эффективности проведенных исследований	Ст, НР	6													■	■
10	Написание раздела «Финансовый менеджмент»	Ст	7														■
11	Написание раздела «Социальная ответственность»	Ст	3														■
12	Оформление ВКР	Ст	17														

## 4.5 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

1. Материальные затраты.
2. Затраты на специальное оборудование.
3. Основная и дополнительная ЗП.
4. Социальные отчисления.
5. Прямые затраты.
6. Накладные расходы.

### 4.5.1 Расчет материальных затрат НТИ

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:

$$Z_M = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{\text{расх}i} ,$$

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

$N_{\text{расх}i}$  – 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.

Таблица 4.9 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество			Цена за ед.,	Затраты на материалы, (Зм), руб.		
		Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3		Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3

					руб.			
Электроэнергия	кВт*ч	400	420	418	4,3	1 720	1 806	1 797
Итого, руб.						1 720	1 806	1 797

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

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стендов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по конкретной теме. Определение стоимости спецоборудования производится по действующим прейскурантам, а в ряде случаев по договорной цене. При приобретении спецоборудования необходимо учесть затраты по его доставке и монтажу в размере 15% от его цены. Расчет затрат по данной статье представлен в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования для научных работ

Наименование	Единица измерения	Количество			Цена за ед., тыс. руб.	Затраты на материалы, (Зм), тыс. руб.		
		Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3		Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
Программное обеспечение MicrosoftOffice	шт.	1	1	1	6	6	6	6
Персональный компьютер для работ в моделирующей программе	шт.	1	1	1	60	60	60	60
Итого:						66	66	66

### 4.5.3 Основная заработная плата исполнителя темы

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы окладов и тарифных ставок. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20-30 % от тарифа или оклада. Расчет основной заработной платы приводится в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Расчет основной заработной платы

№ п/п	Наименование этапов	Исполнитель по категориям	Трудоемкость, чел.-дн.			Заработная плата, приходящаяся на один чел.-дн.			Всего заработная плата по тарифу (окладам), тыс. руб.		
			Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1.	Выбор темы ВКР	Ст, НР	1	1	1	5,1			5,1	5,1	5,1
2.	Составление и утверждение плана работ	НР	1	1	1	3,1			3,1	3,1	3,1
3.	Подбор и изучение материалов по теме	Ст	2	2	4	2			4	4	8
4.	Выбор направления исследования	Ст, НР	1	1	1	5,1			5,1	5,1	5,1
5.	Календарное планирование работ	Ст, НР	2	2	2	5,1			5,1	5,1	5,1
6.	Литературный обзор	Ст	22	23	24	2			44	46	48
7.	Работа с моделью технологического процесса	Ст	26	28	30	2			51,2	55,2	59,2
8.	Анализ экспериментальных данных	Ст	11	12	13	2			22	24	26

9.	Обсуждение результатов и оценка эффективности проведенных исследований	Ст, НР	4	4	5	5,1	20,4	20,4	25,5
10.	Написание раздела «Финансовый менеджмент»	Ст	5	5	5	2	10	10	10
11	Написание раздела «Социальная ответственность»	Ст	2	2	2	2	4	4	4
12	Оформление ВКР	Ст	12	13	13	2	24	26	26
Итого							198	208	225,1

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату и рассчитывается по формуле:

$$Z_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}$$

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

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

Основная заработная плата руководителя рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p$$

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:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}$$

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

М – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

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

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

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

Таблица 4.12 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Студент
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):

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

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.

Расчет основной заработной платы представлен в таблице 4.13

Таблица 4.13 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	Разряд	к <sub>т</sub>	З <sub>тс</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.
Научный руководитель	Доцент	1,866	34000	0,3	0,4	1,3	75140	3927	15	58905
Студент	Инженер	1,407	2000	0,3	0,2	1,3	4420	230	128	29440
Итого										88345

#### 4.5.4 Расчет дополнительной заработной платы

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:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}},$$

где  $k_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной заработной платы, принятый на стадии проектирования за 0,15.

#### 4.5.5 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:

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

где  $k_{\text{внеб}}$  – 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 30%.

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.			Дополнительная заработная плата, руб.		
	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Руководитель проекта	58 905	60 000	63 750	8835,75	9000	9562,5
Студент	29 440	30 720	32 256	4416	4608	4838,4
$k_{\text{внеб}}$	0,30					
Итого						
Исполнение 1	30682,2					
Исполнение 2	31507,1					
Исполнение 3	33342,9					

#### 4.5.6 Накладные расходы

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

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

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

Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%.

Накладные расходы для исполнения 1 составили:

$$Z_{\text{накл}} = (1720 + 81000 + 88345 + 13251,75 + 30682,2) \cdot 0,16 \\ = 34399,8 \text{ руб.}$$

Накладные расходы для исполнения 2 составили:

$$Z_{\text{накл}} = (1806 + 81000 + 90720 + 13608 + 31507,1) \cdot 0,16 = 34982,6 \text{ руб.}$$

Накладные расходы для исполнения 3 составили:

$$Z_{\text{накл}} = (1797 + 81000 + 96006 + 14400,9 + 33342,9) \cdot 0,16 = 36247,4 \text{ руб.}$$

#### 4.5.7 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно–исследовательской работы является основой для формирования бюджета затрат проекта. Определение бюджета затрат на научно–исследовательский проект приведено в таблице 4.15.

Таблица 4.15 –Расчет бюджета затрат НИИ

Наименование статьи	Сумма, руб.			Примечание
	Исп.1	Исп.2	Исп.3	
1. Материальные затраты НИИ	1 720	1 806	1 797	Пункт 4.5.1
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	81000	81000	81000	Пункт 4.5.2
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	88345	90720	96006	Пункт 4.5.3
4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	13251,75	13608	14400,9	Пункт 4.5.4
5. Отчисления во внебюджетные фонды	30682,2	31507,1	33342,9	Пункт 4.5.5
6. Затраты на научные и	-	-	-	Отсутствуют

производственные командировки				
7. Контрагентские расходы	-	-	-	Отсутствуют
8. Накладные расходы	34399,8	34982,6	36247,4	Пункт 4.5.6
9. Бюджет затрат НТИ	249398,75	253623,7	262794,2	

#### 4.6 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:

$$I_{\text{фин.р}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{ri}}{\Phi_{\text{max}}}$$

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

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

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

$$I_{\text{фин.р}}^{\text{исп1}} = \frac{249398,75}{262794,2} = 0,93;$$

$$I_{\text{фин.р}}^{\text{исп2}} = \frac{253623,7}{262794,2} = 0,95;$$

$$I_{\text{фин.р}}^{\text{исп3}} = \frac{262794,2}{262794,2} = 1$$

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

$$I_{ri} = \sum_{i=1}^n a_i \times b_i$$

где  $I_{ri}$  – 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.

Таблица 4.16 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии \ Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,1	5	3	4
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,2	5	4	3
3. Помехоустойчивость	0,15	3	4	3
4. Энергосбережение	0,15	5	3	4
5. Надежность	0,2	5	4	4
6. Материалоемкость	0,2	5	3	3
Итого	1	4,7	3,55	3,45

$$I_{p-исп1} = 0,1 \cdot 5 + 0,2 \cdot 5 + 0,15 \cdot 3 + 0,15 \cdot 5 + 0,2 \cdot 5 + 0,2 \cdot 5 = 4,7;$$

$$I_{p-исп2} = 0,1 \cdot 3 + 0,2 \cdot 4 + 0,15 \cdot 4 + 0,15 \cdot 3 + 0,2 \cdot 4 + 0,2 \cdot 3 = 3,55;$$

$$I_{p-исп3} = 0,1 \cdot 4 + 0,2 \cdot 3 + 0,15 \cdot 3 + 0,15 \cdot 4 + 0,2 \cdot 4 + 0,2 \cdot 3 = 3,45.$$

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

$$I_{исп1} = \frac{I_{p-исп1}}{I_{фин.р}} = \frac{4,7}{0,93} = 5,05$$

$$I_{исп2} = \frac{I_{p-исп2}}{I_{фин.р}} = \frac{3,55}{0,95} = 3,73;$$

$$I_{исп3} = \frac{I_{p-исп3}}{I_{фин.р}} = \frac{3,45}{1} = 3,45.$$

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

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

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{исп2}}}{I_{\text{исп1}}}$$

Таблица 4.17 – Сравнительная эффективность разработки

№	Показатели	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,93	0,95	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,7	3,55	3,45
3	Интегральный показатель эффективности	5,05	3,73	3,45
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,73	0,68

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.

## 5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

Работа направлена на повышение эффективности очистки нефтяных фракций от соединений серы. Данная разработка может найти применение в нефтеперерабатывающей промышленности для создания новых способов получения глубоко очищенных топлив.

Объектом исследования данной работы стали процессы акватермолиза и окислительного обессеривания. Сырьем служит нефтяная фракция, содержащая различные сернистые соединения.

Работа выполнялась в аудитории 133, аудитория расположена на первом этаже учебного корпуса 2 Томского политехнического университета. Экспериментальная часть работы осуществлялась на персональном компьютере при работе с различными программными обеспечениями. Рабочая зона представляет собой аудиторию, оборудованную системами отопления, кондиционирования воздуха. Освещение рабочего места комбинированное – сочетание естественного света из окон и искусственного.

## **5.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

В данном разделе рассмотрены специальные правовые нормы трудового законодательства и их особенности, применимые к условиям исследования способов обессеривания нефтяных фракций.

### **5.1.1. Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства**

По трудовому кодексу Российской Федерации (ТК РФ) сотрудник аудитории 133, 2 корпуса ТПУ имеет право на:

- предоставление работы, согласно трудовому договору;
- рабочее место, соответствующее существующим нормам, установленных ТК РФ и коллективным договором;
- своевременную заработную плату, размер которой соответствует указанному размеру в трудовом договоре;
- возмещение вреда, нанесенного ему в ходе выполнения трудовых обязанностей;
- обеспечение всех необходимых средств и материалов для исполнения трудовых обязанностей;
- социальное страхование.

### **5.1.2. Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны**

Рабочее место в аудитории 133, 2 корпуса ТПУ должно соответствовать требованиям нормативной документации, а именно ГОСТ 12.2.032-78. В соответствии с ГОСТ 12.2.032-78 «Система стандартов

безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ сидя» рабочий стол может быть любой конструкции, отвечающей современным требованиям эргономики и позволяющей удобно разместить на рабочей поверхности оборудование с учетом его количества, размеров и характера выполняемой работы.

В соответствии с СанПиНом 2.2.2/2.4.1340-03 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы» рабочие места с ПК по отношению к световым проемам должны располагаться так, чтобы естественный свет падал сбоку, желательно слева. Схемы размещения рабочих мест с ПК должны учитывать расстояние между рабочими столами с мониторами: расстояние между боковыми поверхностями мониторов не менее 1,2 м, а расстояние между экраном монитора и тыльной частью другого монитора не менее 2 м.

Быстрое и точное считывание информации обеспечивается при расположении плоскости экрана ниже уровня глаз пользователя, предпочтительно перпендикулярно к нормальной линии взгляда в 15 градусов вниз от горизонтали. Клавиатура должна располагаться на поверхности стола на расстоянии 100-300 мм от края, обращенного к пользователю.

При выполнении исследования способов очистки нефтяных фракций от соединений серы было предоставлено рабочее пространство, соответствующее трудовому кодексу, СанПиНу 2.2.2/2.4.1340-03 и ГОСТу 12.2.032-78.

Стол инженера был размещен справа от прохода на расстоянии 300 мм. Высота рабочей поверхности стола соответствовала норме и приравнивалась к 700 мм. Конструкция рабочего стола обеспечивала оптимальное размещение оборудования. Экран компьютера находился на расстоянии 600 мм от глаз пользователя. Клавиатура располагалась на поверхности стола в 200 мм от края, обращенного к пользователю.

Рабочий стул обеспечивал поддержание рациональной рабочей позы при аналитической работе за компьютером. Стул располагался на расстоянии 400 мм от границы рабочего пространства.

## **5.2. Производственная безопасность**

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 вредные и опасные производственные факторы, которые могут возникать при разработке и эксплуатации данного прибора.

### **5.2.1. Анализ потенциально возможных и опасных факторов, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований**

Исследование способов удаления сернистых соединений из нефтяных фракций подразумевает использование электронной вычислительной машины, а именно программных пакетов. С точки зрения социальной ответственности целесообразно рассмотреть вредные и опасные факторы, которые могут возникнуть при исследовании способов удаления сернистых соединений из нефтяных фракций, а также требования по организации рабочего места.

Для выбора факторов использовался ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация». Перечень опасных и вредных факторов, характерных для проектируемой производственной среды представлен в виде таблицы 5.1, приведенной ниже.

Используя данные таблицы, можно учесть опасные и вредные факторы теоретически могут возникнуть при работе с объектом исследования.

Таблица 5.1 – Опасные и вредные факторы при выполнении работ по разработке

Наименование фактора	Этапы работ			Нормативные документы
	Разработка	Изготовление	Эксплуатация	
Производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего;	+	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы
Статические физические перегрузки	+	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы
Нервно-психические перегрузки	+	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы
Перегрузка зрительного аппарата	+	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы
Повышенный уровень шума	+	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы
Отсутствие или недостаток необходимого искусственного освещения	+	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы
Поражение электрическим током	+	+	+	ГОСТ 12.1.038-82 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов.
Пожарная опасность	+	+	+	СНиП 21-01-97* Пожарная безопасность зданий и сооружений
Наличие электростатического поля и электромагнитных полей радиочастотного диапазона	+	+	+	ГОСТ 12.1.006-84 ССБТ. Электромагнитные поля радиочастот. Общие требования безопасности

## **5.2.2 Разработка мероприятий по снижению воздействия вредных и опасных факторов**

При исследовании способов обессеривания нефтяных фракций в аудитории 133, 2 корпуса ТПУ, основным источником потенциально вредных и опасных производственных факторов (ОВПФ) является персональный компьютер и сама аудитория.

## **5.2.3 Производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего**

Для создания и автоматического поддержания в аудитории 133, 2 корпуса ТПУ независимо от наружных условий оптимальных значений температуры, влажности, чистоты и скорости движения воздуха, в холодное время года используется отопление жилых помещений, в теплое время года применяется проветривание воздуха.

Аудитория 133, 2 корпуса ТПУ является помещением I б категории. В таблице 5.2 представлены оптимальные величины показателей микроклимата для данной аудитории согласно СанПиН 2.2.4.548-96.

Таблица 5.2 – Оптимальные характеристики микроклимата

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

В аудитории проводится ежедневная влажная уборка и систематическое проветривание после каждого часа работы на ЭВМ.

Согласно СанПиН микроклимат аудитории 133, 2 корпуса ТПУ соответствует допустимым нормам.

#### **5.2.4 Статические физические перегрузки**

В деятельности организации широко используется электричество для питания компьютерной техники, которая может являться источником опасности. Несоблюдение правил ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. «Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов» может привести к опасным последствиям. Поражение электрическим током может произойти при прикосновении к токоведущим частям, находящимся под напряжением.

Для предотвращения поражения электрическим током, где размещаются рабочее место с ЭВМ в аудитории 133, 2 корпуса ТПУ, оборудование оснащено защитным заземлением, занулением. По опасности поражения электрическим током помещение 133, 2 корпуса ТПУ относится к первому классу – помещения без повышенной опасности (сухое, хорошо отапливаемое, помещение с токонепроводящими полами, с температурой 18-20°, с влажностью 40-50%).

Основными непосредственными причинами электротравматизма, являются: непосредственное прикосновение к открытым токоведущим частям и проводам; прикосновения к токоведущим частям, изоляция которых повреждена; прикосновение к металлическим частям оборудования, случайно оказавшихся под напряжением; касания к токоведущим частям при помощи предметов с низким сопротивлением изоляции; отсутствие или нарушение защитного заземления; ошибочная подача напряжения;

воздействия электрического тока через дугу и воздействие шарового напряжения.

Основные способы и средства электрозащиты: изоляция токопроводящих частей и ее непрерывный контроль; установка оградительных устройств; предупредительная сигнализация и блокировки; использование знаков безопасности и предупреждающих плакатов; использование малых напряжений; электрическое разделение сетей; защитное заземление; выравнивание потенциалов; зануление; защитное отключение; средства индивидуальной электрозащиты.

### **5.2.5 Нервно-психические перегрузки**

Нервно-психические перегрузки – совокупность таких сдвигов в психофизиологическом состоянии организма человека, которые развиваются после совершения работы и приводят к временному снижению эффективности труда. Состояние утомления (усталость) характеризуется определенными объективными показателями и субъективными ощущениями.

Нервно-психические перегрузки подразделяются на следующие: умственное перенапряжение; перенапряжение анализаторов; монотонность труда; эмоциональные перегрузки.

При первых симптомах психического перенапряжения необходимо: дать нервной системе расслабиться; рационально чередовать периоды отдыха и работы; начать заниматься спортом; ложиться спать в одно и то же время; в тяжелых случаях обратиться к врачу.

### **5.2.6 Перегрузка зрительного аппарата**

В аудитории 133, 2 корпуса ТПУ имеется совмещенное освещение, которое предполагает комбинацию естественного освещения от окна с искусственным.

Недостаточная освещенность рабочей зоны на рабочем месте работника развивает утомляемость, что увеличивает вероятность ошибочных действий. Искусственное освещение в помещениях для эксплуатации ПК должно осуществляться системой общего равномерного освещения. В случаях преимущественной работы с документами, следует применять системы комбинированного освещения (к общему освещению дополнительно устанавливаются светильники местного освещения, предназначенные для освещения зоны расположения документов). Окна в помещениях, где эксплуатируется вычислительная техника, преимущественно должны быть ориентированы на север и северо-восток. Нормируемые показатели естественного, искусственного и совмещенного освещения в соответствии с СанПиНом 2.2.1/2.1.1.1278-03 указаны в таблице 5.3.

Предусмотрены следующие нормы освещения при работе с ПК:

- уменьшение времени пребывания работника в данном помещении;
- улучшение условий, создаваемых искусственным освещением;
- анализ степени загрязнения стекол в светопроемах, их чистка и последующие контрольные измерения;
- косметический ремонт помещения с использованием светлых отделочных материалов.
- освещенность на поверхности стола в зоне размещения рабочего документа должна быть 300-500 лк. Освещение не должно создавать бликов на поверхности экрана. Освещенность поверхности экрана не должна быть более 300 лк.

Таблица 5.3 – Нормируемые показатели естественного, искусственного и совмещенного освещения

Помещения	Рабочая поверхность и плоскость нормирования КЕО и освещенности (Г-горизонтальная, В-вертикальная), и высота плоскости над полом, м	Естественное освещение		Совмещенное освещение	
		КЕО $e_n$ , %		КЕО $e_n$ , %	
		При верхнем или комбинированном освещении	При боковом освещении	При верхнем или комбинированном освещении	При боковом освещении
Кабинеты, рабочие комнаты, офисы, представительства	Г – 0,8	3,0	1,0	1,8	0,6
	Искусственное освещение				
	Освещенность			Показатель дискомфорта, М, не более	Коэффициент пульсации освещенности, Кп, %, не более
	При комбинированном освещении		При общем освещении		
	Всего	От общего			
400	200	300	40	15	

### 5.2.7 Повышенный уровень шума

Повышенный уровень шума связан с работой агрегатов персонального компьютера. В производственных помещениях при выполнении основных или вспомогательных работ с использованием ПЭВМ уровни шума на рабочих местах не должны превышать предельно допустимых значений, установленных для данных видов работ в соответствии с действующими санитарноэпидемиологическими нормативами (таблица 5.4)

Таблица 5.4 – Допустимые значения уровней звукового давления в октавных полосах частот и уровня звука, создаваемого ПЭВМ

Уровни звукового давления в октавных полосах со среднегеометрическими частотами, Гц									Уровни звука и эквивалентные уровни звука, дБа
31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
86	71	61	54	49	45	42	40	38	50

Для уменьшения общего уровня шума шумящее оборудование (печатающие устройства, серверы и т.п.), уровни шума которого превышают нормативные, должно размещаться вне помещений с ПЭВМ.

### 5.2.8 Поражение электрическим током

Поражение электрическим током может быть вызвано дефектами оборудования, подключенного к электрической сети. Источниками электрической опасности являются оголенные части проводов или отсутствие изоляции.

В компьютерной аудитории эксплуатируется 12 компьютеров, подключенных к электрической сети 220 В и серверное оборудование, подключенное к сети 380 В.

Компьютерная аудитория второго корпуса ТПУ по опасности поражения электрическим током относится к первому классу – помещение без повышенной опасности, т.к. температура в помещении не превышает 30 °С, относительная влажность воздуха не превышает 70 %, токопроводящие полы отсутствуют (полы выполнены из керамической плитки).

От токоведущих частей электроустановок человека защищают изолирующие защитные средства. Они подразделяются на основные и дополнительные. Основными изолирующими средствами защиты разрешается прикасаться к токоведущим частям электроустановок, имеющих рабочее напряжение до 1000 Вольт. В первую очередь, к таким защитным средствам относится слесарно-монтажный инструмент, снабженный изолирующими рукоятками – плоскогубцы, ножи, отвертки и т.п.

Электробезопасность работающего персонала и посторонних лиц должна обеспечиваться выполнением следующих мероприятий:

1. Соблюдение соответствующих расстояний до токоведущих частей;
2. Изоляция токопроводящих частей;
3. Устройства автоматического отключения питания.
4. Защитное заземление и зануление;
5. Применение блокировки аппаратов и ограждающих устройств для предотвращения ошибочных операций и доступа к токоведущим частям;
6. Использование предупреждающей сигнализации, надписей и плакатов;
7. Применение устройств для снижения напряженности электрических и магнитных полей до допустимых значений;
8. Использование средств защиты и приспособлений.

Необходимо также проводить мероприятия по закреплению работниками правил безопасной работы с электрическим оборудованием.

### **5.2.9 Пожарная опасность**

Компьютерная аудитория по степени пожароопасности относится к пониженной пожароопасности (категория «Д»), согласно Федеральному закону от 22.07.2013г. №123-ФЗ.

При возникновении пожара необходимо принять меры по его локализации и тушению. Для тушения возможного загорания и пожаров лаборатория оснащена специально оборудованным щитом, на котором установлены:

1. Огнетушитель углекислотный газовый ОУ-5 (1 шт.) для тушения всех видов горючих веществ и электроустановок;
2. Порошковый огнетушитель ОП-5 (1 шт.), предназначенный для тушения небольших очагов возгорания щелочных металлов;
3. Асбестовое одеяло, которое используется при тушении обесточенных электропроводов, горячей одежды;
4. Ящик с песком для тушения обесточенных горящих на горизонтальной поверхности проводов.

Риск пожара в компьютерной аудитории связан в первую очередь с потенциальными перегрузками в электрической сети, которые способны вызвать возгорание компьютерной техники, а также с дефектами самой компьютерной техники. Пожарная безопасность для людей и имущества в случае возгорания в компьютерной аудитории обеспечивается за счет:

1. Возможности эвакуации людей независимо от их возраста и физического состояния на прилегающую к зданию территорию;
2. Доступа личного состава пожарных подразделений и подачи средств пожаротушения к очагу пожара;
3. Нераспространения пожара на рядом расположенные здания;
4. Доступности огнетушителя углекислотного типа ОУ-5 для тушения всех видов горючих веществ, в том числе электрооборудования  $\leq 10$  кВ.

## 5.2.10 Электростатические поля и электромагнитные поля радиочастотного диапазона.

Одним из вредных факторов, влияющих на здоровье человека, является ЭМП. Превышении допустимых уровней ЭМП приводит к вредному воздействию на иммунную, эндокринную, нервную системы человека. Влиянию ЭМП подвержены кровеносная система, иммунная и половая системы, головной мозг, глаза.

Допустимые уровни ЭМП, создаваемых ЭВМ на рабочем месте представлены в таблице 5.5

Таблица 5.5 – Допустимые уровни ЭМП, создаваемых ЭВМ

Наименование параметров		ВДУ
Напряженность электрического поля	в диапазоне частот 5 Гц – 2 кГц	25 В/м
	в диапазоне частот 2 кГц – 400 кГц	2,5 В/м
Плотность магнитного потока	в диапазоне частот 5 Гц – 2 кГц	250 нТл
	в диапазоне частот 2 кГц – 400 кГц	25 нТл
Напряженность электростатического поля		15 В/м

Уровни ЭМП на рабочем месте 133 аудитории ТПУ соответствуют допустимым уровням.

## 5.3. Экологическая безопасность

В данном подразделе рассматривается характер воздействия проектируемого решения на окружающую среду. Выявляются предполагаемые источники загрязнения окружающей среды, возникающие в результате реализации предлагаемых в ВКР решений.

На данном рабочем месте выявлен предполагаемый источник загрязнения окружающей среды, а именно воздействие на литосферу в результате образования отходов при поломке предметов вычислительной техники и оргтехники.

Вышедшее из строя ПЭВМ и сопутствующая оргтехника относится к IV классу опасности и подлежит специальной утилизации. Для оказания наименьшего влияния на окружающую среду, необходимо проводить специальную процедуру утилизации ПЭВМ и оргтехники, при которой более 90% отправится на вторичную переработку и менее 10% будут отправлены на свалки. При этом она должна соответствовать процедуре утилизации ГОСТ Р 53692-2009 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Этапы технологического цикла отходов».

В ходе деятельности организация также создает бытовой мусор (канцелярские, пищевые отходы, искусственные источники освещения), который должен быть утилизирован в соответствии с определенным классом опасности или переработан, чтобы не оказывать негативное влияние на состояние литосферы.

### **5.3.1. Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду**

Воздействие процесса акватормолиза на окружающую среду начинается с момента возведения, продолжается при и после вывода из эксплуатации. На территории расположения установки и за её пределами следует предусматривать возникновение таких негативных влияний, как:

- изъятие земельного участка под строительство и обустройство санитарных зон;
- изменение рельефа местности;
- уничтожение растительности из-за строительства;
- загрязнение атмосферы при необходимости взрывных работ;
- вред популяциям местных животных;
- тепловое загрязнение, влияющее на микроклимат территории;
- изменение условий пользования землей и природными ресурсами на определенной территории;

- химическое воздействие установки – выбросы в водные бассейны, атмосферу и на поверхности почв.

### **5.3.2. Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду**

Основными источниками загрязнения атмосферы на производстве исследуемого способа обессеривания являются выбросы сероводорода.

Повышения экологической безопасности можно достигнуть путем снижения выбросов во время эксплуатации за счет использования улучшенных фильтрационных и очистительных сооружений.

Общие профилактические мероприятия, направленные на сокращение и уменьшение воздействия на окружающую среду: устройство и озеленение площадки; поддержание в полной технической исправности и герметичности резервуаров и емкостей, технологического оборудования и трубопроводов; контроль сварных стыков физическими методами; гидравлическое испытание трубопроводов, резервуаров и оборудования на прочность и герметичность; контролируемый и планируемый слив воды после гидроиспытаний; высокие требования к качеству металла труб; необходимый запас надежности по толщине стенки труб.

Общие технологические мероприятия, направленные на сокращение и уменьшение воздействия на окружающую среду: покрытие оборудования и трубопроводов антикоррозионной изоляцией; защита оборудования от атмосферной коррозии; система постоянного контроля регламентированных значений технологических параметров, автоматическое регулирование и система ПАЗ при отклонении от заданных параметров для предупреждения аварийных ситуаций.

#### **1. Основные мероприятия по охране атмосферного воздуха.**

С целью снижения неорганизованных выбросов вредных веществ в атмосферу через неплотности аппаратов, арматуры, фланцевых соединений, уплотнений предусмотрены следующие мероприятия:

- применение герметичных аппаратов и трубопроводов под давлением;
- применение технологического оборудования и запорно-регулирующей арматуры в соответствии с рабочими параметрами процесса и коррозионной активностью среды;
- предусмотрена система предохранительных клапанов для защиты аппаратов и трубопроводов от превышения давления;
- сбор утечек от насосов технологического оборудования предусмотрен в емкости закрытой дренажной системы опасных стоков;
- непрерывный контроль загазованности в местах максимально возможных выделений углеводородов;
- периодический контроль максимально разовой ПДК не реже 1 раза в квартал (для веществ III, IV классов опасности), не реже 1 раза в месяц (для веществ II класса опасности).

## **2. Основные мероприятия по защите поверхностных вод.**

Для защиты поверхностных вод предусмотрены следующие мероприятия:

- открытая дренажная система поверхностных стоков;
- открытая дренажная система опасных стоков;
- закрытая дренажная система;
- установка запорной секционирующей арматуры для локализации аварийных разливов нефтепродуктов в случае разгерметизации оборудования и трубопроводов.

**3. Основные мероприятия по охране почв.** Для защиты почв при эксплуатации месторождения предусмотрены следующие мероприятия:

- выполнение строительных работ исключительно в пределах монтажной площадки;
- организация площадок для сбора и хранения отходов производства и потребления;
- сдача отходов производства и потребления осуществляется в специализированную организацию;
- устройство ограждений вокруг технологических резервуаров.

#### **5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

Согласно ГОСТ Р 22.0.02-94 чрезвычайная ситуация (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.

##### **5.4.1. Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований и обоснование мероприятий по предотвращению ЧС**

Технологические процессы на установке акватермолиза относятся к взрывопожароопасному производству, вследствие ведения технологического процесса при наличии взрывоопасных или горючих веществ (нефтяные фракции).

Причины возникновения пожара на установке:

1. Несоблюдение правил техники безопасности и эксплуатации при работе на сложном оборудовании (для исключения возникновения пожара по

этим причинам необходимо вовремя выявлять и устранять неполадки, а также проводить плановый осмотр электрооборудования).

2. Самовозгорание горючих веществ и материалов.

3. Неисправность электрической проводки, оборудования работающего от сети.

Класс пожароопасной зоны: П-Па - зоны, расположенные в помещениях, в которых обращаются твердые горючие вещества в количестве, при котором удельная пожарная нагрузка составляет не менее 1 мегаджоуля на квадратный метр.

Помимо этого, производство считается опасным в связи с:

- применением электроэнергии высокого напряжения для эксплуатации насосного оборудования;
- возможностью нарушения герметичности аппаратов и трубопроводов из-за коррозии.

В аварийных ситуациях технологический персонал установки акватермолиза должен соблюдать план о локализации и ликвидации аварийных ситуаций (ПЛАС). При возникновении ЧС, мероприятия представляют собой проведение спасательных работ и неотложных аварийно-восстановительных работ в очаге поражения. Действия персонала определяются в соответствии с СНиП 21-01-97.

Для обеспечения безаварийной работы установки и достижения минимального уровня взрывопожароопасности процесса предусмотрены следующие мероприятия:

- все стадии технологического процесса непрерывны и склонны к устойчивому протеканию;
- наличие необходимых блокировок и сигнализаций;
- при соблюдении правил эксплуатации процесс не обладает возможностью взрыва внутри технологической аппаратуры;

- контроль и управление процессом осуществляется автоматически и дистанционно из операторной с использованием электронной системы приборов.

В соответствии с требованием норм по пожаротушению на установке должны быть предусмотрены первичные и стационарные средства пожаротушения, а также пожарная сигнализация. На установке предусмотрены следующие средства пожаротушения:

- первичные средства пожаротушения (огнетушители–пенные ОПС-10г, ОП-8, углекислотные ОУ-5, ОУ-8; кошмы, ящики с песком, лопаты и т.д.);
- стационарная система пенотушения открытой насосной;
- водяная оросительная система колонных аппаратов;
- пожарные краны в помещении компрессорной.

Меры пожарной безопасности на установке акватермоилза соответствуют требованиям ФЗ-123, так как в полном объеме выполнены требования пожарной безопасности, установленные техническими регламентами, принятыми в соответствии с ФЗ "О техническом регулировании", и пожарный риск не превышает допустимых значений, установленных настоящим Федеральным законом.

#### **5.4.2. Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть при проведении исследований и обоснование мероприятий по предотвращению ЧС**

К возможным чрезвычайным ситуациям на данном рабочем месте выделяют внезапное обрушение здания, аварии на коммунальных системах жизнеобеспечения населения, пожар, угроза пандемии.

С учетом специфики работы и наличием вычислительной техники в помещении наиболее вероятно возникновение пожара, под которым

понимается вышедший из-под контроля процесс горения, обусловленный возгоранием вычислительной техники и угрожающий жизни и здоровью работников. Пожарная безопасность должна обеспечиваться системами предотвращения пожара и противопожарной защиты, в том числе организационно-техническими мероприятиями.

Основные причины возникновения пожара:

1. Неисправное электрооборудование, неисправности в проводке, розетках и выключателях. Для исключения возникновения пожара по этим причинам необходимо вовремя выявлять и устранять неполадки, а также проводить плановый осмотр электрооборудования.
2. Электрические приборы с дефектами. Профилактика пожара включает в себя своевременный и качественный ремонт электроприборов.
3. Обогрев помещения с помощью оборудования с открытыми нагревательными элементами.
4. Короткое замыкание. Необходимо скрыть электропроводку для уменьшения вероятности короткого замыкания.

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

Согласно ФЗ-123, НПБ 104-03 «Проектирование систем оповещения людей о пожаре в зданиях и сооружениях» для оповещения о возникновении пожара в каждом помещении должны быть установлены световые указатели вместе с громкоговорителями, которые предупреждают о возможном пожаре или задымлении в здании.

Аудитория 133, 2 корпуса ТПУ оснащена первичными средствами пожаротушения: огнетушителями ОУ-3 1шт., ОП-3, 1шт. (предназначены для тушения любых материалов, предметов и веществ, применяется для тушения ПК и оргтехники, класс пожаров А, Е).

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

(зона, расположенная в помещениях, в которых обращаются твердые горючие вещества в количестве, при котором удельная пожарная нагрузка составляет не менее 1 МДж на 1 метр квадратный).

В 2 корпусе ТПУ имеется пожарная автоматика, сигнализация. В случае возникновения загорания пожарная сигнализация предупреждает об этом сотрудников.

### **Вывод по разделу социальная ответственность**

В данном разделе ВКР рассмотрели опасные и вредные производственные факторы на рабочем месте. В разделе проработана нормативная база основанная, на материалах по охране труда и окружающей среды, а также безопасности в чрезвычайных ситуациях. Проанализировав данные, можно сделать вывод, что рабочее место соответствует всем требованиям, представленным в нормативных документах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе выполнения данной работы, был проведен патентный поиск исследуемой темы. На основе анализа найденных патентных изобретений, была отмечена актуальность поиска новых средств обессеривания нефтяных фракций, которые будут более эффективны.

Аналитический обзор показал, что наиболее перспективными способами обессеривания являются акватермолиз и окислительное обессеривание с использованием кислорода. Поскольку данные процессы позволяют добиться глубокой сероочистки и не требуют очень сложных условий.

В экспериментальной части был произведен теоретический расчет реакций для каждого процесса. По результатам которого видим, что более эффективным способом является акватермолиз. Несмотря на то, что для акватермолиза требуется более высокая температура и давление, все серосодержащие соединения окисляются до сероводорода, что значительно упрощает дальнейшее удаление его из топлива. При окислительном обессеривании, соединения, содержащие серу, окисляются до дисульфидов и сульфонов, удаление которых необходимо проводить с помощью адсорбции, в связи с чем периодически будет необходимость в регенерации или замене адсорбента, что экономически невыгодно.

Также разработанные технологические схемы показывают насколько проще в аппаратном исполнении процесс акватермолиза, поскольку не требует большого количества оборудования для удаления окисленных серосодержащих соединений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пат. 2252949 РФ. Способ очистки нефти от сероводорода // Фахриев А.М., Фахриев Р.А., Фахриев Т.Р..
- 2 Пат. США 5246614, С 10 G 17/08, 1994 г..
- 3 Пат. 2525287 РФ. Способ некаталитического окислительного обессеривания углеводородных топлив (варианты) // Быховский М.Я., Корчак В.Н..
- 4 Rao T.V., Sain B. et al. "Oxidative Desulfurization of HDS Diesel Using Aldehyde/Molecular Oxygen Oxidation System". Energy & Fuels, 2007, v. 21, №6, p.3420-3424 – прототип.
- 5 Пат. 2584697 РФ. Способ очистки дизельного топлива от соединений серы // Пойманов А.И., Смирнов В.П., Тайлаков С.Н..
- 6 Пат. 2632014 РФ. Процесс окисления сероводорода // Сакаева Н.С., Кальдяшев С.П..
- 7 Пат. RU 2288888, МПК C01B 17/04, B01D 53/86, B01J 27/18, B01J 37/04, B01J 37/08, опубл. 10.12.2006
- 8 Пат. 2693699 РФ. Катализатор и способ очистки жидких углеводородов от общей серы // Тюрина Л.А., Тарханова И.Г., Бабаков Е.А., Зеликман В.М., Брыжин А.А., Али-заде Али Гошкар оглы.
- 9 А.Д. Гоганов, В.В. Королев, И.В. Котович, В.А. Ковалев, Ю.И. Летягин, Л.Е. Мстибовская, Р.И. Плотников, В.А. Шкуров. "Измерение массовой доли серы в нефти и нефтепродуктах".// "Мир измерений", декабрь 2004 г.
- 10 Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Осипов Л.Н., Каминский Э.Ф.// Химия и технология топлив и масел. 2001. №1. С. 10-13
- 11 Pedro Manuel. Heavy oil upgrading through oxidative cracking in near-critical and supercritical water ArcelusArrillaga/ Pedro Manuel// Thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy (PhD) to Imperial College London, 2016

- 12 Daud A.R.M. Partial Oxidative Cracking of Polycyclic Aromatic Compounds under Supercritical Water Conditions for Heavy Hydrocarbons Upgrading/ A.R.M. Daud// Thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy (PhD) to Imperial College London of Science, Technology and Medicine, October 2011
- 13 Rahmani S. Kinetics of Solvent Interactions with Asphaltenes during Coke Formation/ Rahmani S.; McCaffre W.; Gray M. R.// Energy Fuels 2002, p. 148-154.
- 14 Ning L. A Review of Laboratory-Scale Research on Upgrading Heavy Oil in Supercritical Water/ Ning Li, Bo Yan, Xian-Ming Xiao// Energies, 2015
- 15 Антипенко В.Р. Состав продуктов превращения высокосернистого природного асфальтита в сверхкритической воде/ Антипенко В.Р., Гончаров И.В., Рокосов Ю.В., Борисова Л.С.// ИНГГ СО РАН Сверхкритические флюиды: Теория и практика Т6 №3, 2011, с.15-34
- 16 Кривцов Е.Б. Изменение структуры молекул смол и асфальтенов битума месторождения Баян-Эрхэт в процессе акватермолиза/ Кривцов Е.Б., Карпов Ю.О., Головкин А.К.// Известия Томского политехнического университета Т. 332 № 3, 2013
- 17 Tumanyan B.P. Aquathermolysis of crude oils and natural bitumen: chemistry, catalysts and prospects for industrial implementation/ B.P. Tumanyan, N.N. Petrukhina, G.P. Kayukova, D.K. Nurgaliev, L.E. Foss, G.V. Romanov// Russian Chemical Reviews-84-№11-p. 145 – 1175, 2015
- 18 Savage P.E. Organic chemical reactions in supercritical water/ P.E. Savage Chemical reviews, Vol. 99, 1999, p. 60
- 19 Савельев В.В. Термодеструкция асфальтитов в сверхкритических флюидах./В.В. Савельев, А.К.Головкин//«Сверхкритические флюиды: Теория и Практика» Т. 5. №3, 2010
- 20 Lachance R. Thiodiglycol hydrolysis and oxidation in suband supercritical water/ R. Lachance, J. Paschkewitz, J. DiNaro, J.W. Tester// Supercrit Fluids, Vol. 16, 1999, p. 133.

- 21 Montgomery W. High temperature reactions of water with heavy oil and bitumen: Insights into aquathermolysis chemistry during steam-assisted recovery/ W. Montgomery, R.W. Court, A.C. Rees, M.A. Sephton// Fuel-113-2013-p. 426–434
- 22 Goto M. Supercritical water oxidation for the destruction of municipal excess sludge and alcohol distillery wastewater of molasses/ M. Goto, T. Nada, A. Ogata, A. Kodaman, T. Hirose// The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 13, 1998, p. 277.
- 23 Fujinaga S. Recovery of phenol through the decomposition of tar under hydrothermal alkaline conditions/ S. Fujinaga, M. Sasaki, M. Goto// Chemical Engineering & Technology, Vol. 29, 2006, p. 882.
- 24 Sasaki M. Noncatalytic liquefaction of tar with low temperature hydrothermal treatment/ M. Sasaki, M. Goto// Journal of Material Cycles and Waste Management, Vol. 9, 2007, p. 173.
- 25 Hu H. Extraction of Huadian oil shale with water in suband supercritical states/ H. Hu, J. Zhang, S. Guo, G. Chen// Fuel, Vol. 78, 1999, p. 645.
- 26 Бекетова А.Б. Современное состояние развития сверхкритических флюидных технологий/ А.Б. Бекетова, Ж.М. Касенова// Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, 2012, №4
- 27 Филенко Д.Г. Сверхкритическая флюидная технология в нефтепереработке и нефтехимии/ Д.Г. Филенко, М.Н. Дадашев, В.А. Винокуров, Е.Б. Григорьев// Журнал Вести газовой науки - № 2 (7) , 2011
- 28 Morimoto M. Effect of supercritical water on upgrading reaction of oil sand bitumen/ M. Morimoto, Y. Sugimoto, Y.Saotome, S. Sato// Journal of Supercritical Fluids -.№1. 2010 – P.223–231.
- 29 Kozhevnikov I.V. Transformation of petroleum asphaltene in supercritical water/ I.V. Kozhevnikov, A.L. Nuzhdin, O.N. Martyanov// Journal of Supercritical Fluids– Vol. 11 – 2010. –№55. – p. 217-222.

- 30 Moriya T. Characteristics of polyethylene cracking in supercritical water compared to thermal cracking/ T. Moriya, H. Enomoto// *Polymer Degradation and Stability* 65 -1999-p. 373–386.
- 31 Sato T. Upgrading of asphalt with and without partial oxidation in supercritical water/ T. Sato, T. Adschiri, K. Arai, G.L. Rempelb, F.T.T. Ng// *Fuel* – 82 -2003-p. 1231–1239.
- 32 Akiya N. Roles of water for chemical reactions in hightemperature water/ N. Akiya, P.E Savage//*Chemical Reviews*, Vol. 102, 2002, p. 2725
- 33 U.S. EPA, 4483761, J. Paspek, C. Stephen, Upgrading hydrocarbons with supercritical water and light olefins, 1983
- 34 Kershaw J.R. Extraction of victorian brown coals with supercritical water/ J.R. Kershaw// *Fuel Processing Technology*, Vol.13, 1986, p. 111-124
- 35 Li L. Oxygen removal from coal during supercritical water and toluene extraction / L. Li, N.O. Egiebor// *Energy Fuels* Vol.6, 1992, p. 35 – 40
- 36 Hu H.Q. Extraction of Huadian oil shale with water in sub-and supercritical states/H.Q. Hu, J. Zhang, S.C. Guo, G.H. Chen// *Fuel* Vol. 78, 1999, p. 645–651.
- 37 Yanik J. Characterization of the oil fractions of shale oil obtained by pyrolysis and supercritical water extraction/ J. Yanik, M. Yüksel, M. Sağlam, N. Olukcu, K. Bartle, B. Frere// *Fuel* Vol. 74,1995, p. 46–50.
- 38 Bennouna C. Supercritical fluid extraction of Moroccan (Timahdit) oil shale with water/ C. Bennouna, A. Mokhlisse, M. Ben chanâa, L. Lemée, J. Joffre, A. Amblès// *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* Vol. 50, 1999, p.163–174
- 39 Han L. Experimental investigation of high-temperature coal tar upgrading in supercritical water/ L. Han, R. Zhang, J. Bi//*Fuel Processing Technology* Vol. 90, 2009, p. 292–300
- 40 Ajiri M. Supercritical water extraction of Taiheiyo coal/ M. Ajiri, S. Nagashima, H. Shibuichi, M. Shishido, K. Arai// *Fuel and Energy Abstracts*, Vol.75(8), 1997, p. 742–750.

- 41 Cheng L.M. Effect of CaO on conversion of lignite to hydrogen-rich gas in supercritical water/ L.M. Cheng, R. Zhang, J.C. Bi// Journal of Fuel Chemistry and Technology, Vol. 35(3), 2007, p. 257–261.
- 42 Ren H. Investigation of hydrogen production from waste biomass in supercritical water/ Ren H., Zhang R., Wang J.F., Sun D.K., Bi J.C.// Journal of Fuel Chemistry and Technology, Vol. 31(6), 2003, p. 595–599.
- 43 Wang J. Role of calcium hydroxide in supercritical water gasification of low-rank coal/ Wang J., Takarada T.// Energy Fuels, Vol. 15(2) , 2001, p.356–362.
- 44 Kruse A. Gasification of pyrocatechol in supercritical water in the presence of potassium hydroxide/ Kruse A., Meier D., Rimbrecht P., Schacht M.// Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 39(12), 2000, p. 4842–4848.
- 45 Akiya N. Roles of water for chemical reactions in hightemperature water/N. Akiya, P.E. Savage// Chemical reviews Vol. 102, 2002, p. 2725 – 2750.
- 46 Lin S.Y. Hydrogen production from hydrocarbon by integration of water – carbon reaction and carbon dioxide removal (Hypr-RING Method)/S.Y. Lin, Y. Suzuki, H. Hatano, M. Harada// Energy Fuels, Vol. 15, 2001, p. 339 – 343.
- 47 Wang J. Role of calcium hydroxide in supercritical water gasification of low-rank coal/J. Wang, T. Takarada// Energy Fuels, Vol. 15, 2001, p. 356 – 362.
- 48 Zhang J. The effect of supercritical water on coal pyrolysis and hydrogen production: A combined ReaxFF and DFT study/ J. Zhang, X. Weng, Y. Han, W. Li, J. Cheng, Z. Gan, J. Gu// Fuel, №6, 2013, p.682–690.
- 49 Zhang J. The effect of supercritical water on coal pyrolysis and hydrogen production: A combined ReaxFF and DFT study/ J. Zhang, X. Weng, Y. Han, W. Li, J. Cheng, Z. Gan, J. Gu// Fuel, №6, 2013, p.682–690.
- 50 Fedyaeva O.N. Effect of temperature on bitumen conversion in a supercritical water flow/ O.N. Fedyaeva, A.V. Shatrova, A.A. Vostrikov// J. of Supercritical Fluids Vol. 95, 2014, p. 437–443.

51 Fedyaeva O.N. Effect of temperature on bitumen conversion in a supercritical water flow/ O.N. Fedyaeva, A.V. Shatrova, A.A. Vostrikov// J. of Supercritical Fluids Vol. 95, 2014, p. 437–443.

52 Fedyaeva O.N. Effect of temperature on bitumen conversion in a supercritical water flow/ O.N. Fedyaeva, A.V. Shatrova, A.A. Vostrikov// J. of Supercritical Fluids Vol. 95, 2014, p. 437–443.

53 Coupled Processes of Aluminum Oxidation and Asphaltite Hydrogenation in Supercritical Water Flow/ O.N. Fedyaeva, V.R. Antipenko, A.V. Shishkin, A. A. Vostrikov// Russian Journal Of Physical Chemistry, Vol. 8, No. 8, 2014.

54 Yu J.L. Kinetics of MnO<sub>2</sub>-catalyzed acetic acid oxidation in supercritical water/ J.L. Yu, P.E. Savage// Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 39, 2000, p. 4014 – 4019.

55 Yu J.L. Kinetics of MnO<sub>2</sub>-catalyzed acetic acid oxidation in supercritical water/ J.L. Yu, P.E. Savage// Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 39, 2000, p. 4014 – 4019.

56 Yu J.L. Kinetics of MnO<sub>2</sub>-catalyzed acetic acid oxidation in supercritical water/ J.L. Yu, P.E. Savage// Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 39, 2000, p. 4014 – 4019.

57 Antal M.J. Biomass gasification in supercritical water/ M.J. Antal, J. Stephen, G. Allen, D. Schulman, X.D. Xu// Industrial & Engineering Chemistry Research, Res. 39 . 2000, p. 4040 – 4053.

58 Пат. 2219999 РФ. Способ гидроочистки углеводородных фракций и катализатор гидроочистки углеводородных фракций // Садриева Ф.М., Зиятдинов А.Ш., Ламберов А.А., Милославский Г.Ю., Ильин С.Г., Романова Р.Г., Мальцев Л.В.

59 Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // Catalysis Today. 2003. Vol. 86. No 1-4.PP. 211–263.

60 Babich I.V. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review/ I.V. Babich, J.A. Moulijn – Fuel – 2003 – v. 82 – № 6 – p. 607—631.

61 Wan Mokhtar W., Abu Bakar W. Rusmidah A. Deep desulfurization of model diesel by extraction with N,N-dimethylformamide: Optimization by Box–Behnken design// Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.2014.V.35.P.314–319.

62 Гайле А.А. Селективные растворители. Разделение и очистка углеводородсодержащего сырья/ А.А. Гайле, В.Е. Сомов, Г. Д. Залищевский – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2008. – 736с.

63 Гайле А.А. Альтернативные негидрогенизационные методы повышения качества дизельного топлива: монография // СПб.: СПбГТИ(ТУ).2009. С. 112.

64 Wan Mokhtar W., Ali Kader A., Abu Bakar W. Effects of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel// Fuel Process Technology.2012.V.101.P.78–84.

65 Сафаров Б.Ж. и др. Извлечение нефтяных сульфидов и сульфоксидов из высокосернистых дизельных дистиллятов экстракционным методом // Молодой ученый. 2014. № 9. С.200–204.

66 Байманова А.Е. Серосодержащие соединения нефти и основные методы очистки нефти и нефтяных фракций от них: учебное пособие/ А.Е. Байманова, Г.Ж. Жакупова, Актобе, 2010. – 36 с

67 Постановление правительства РФ от 12.10.2009 г. № 609 «Об утверждении технического регламента «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории РФ, вредных (загрязняющих) веществ» (с изменениями от 27.11.2006 г., 26.11.2009 г., 8.12.2010 г.)

68 Abdullah W.N.W. Oxidative desulfurization of commercial diesel catalyzed by tert-butyl hydroperoxide polymolybdate on alumina: optimization by

BoxBehnken design / W.N.W. Abdullah [et al.] // Clean Technologies and Environmental Policy. – 2015. – Vol. 17. – № 2. – P. 433-441.

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

70 Torres-Garcia E. et al. Oxidative desulfurization (ODS) of organosulfur compounds catalyzed by peroxy-metallate complexes of  $WO_x-ZrO_2$ : Thermochemical, structural and reactivity indexes analyses // Journal of Catalysis. – 2011. – V. 282. – № 1-2. – P. 201-208.

71 Gutierrez J., Fuentes G. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/ $Al_2O_3-H_2O_2$  system: The effect of system parameters on catalytic activity// Applied Catalysis A: General. – 2008. – V. 334. – P. 366-373.

72 Вишнецкая, М. В., Вахрушин П. А. Окислительное десульфирование дизельного топлива на ванадий-молибденовых катализаторах // Труды нефти и газа им. И. М. Губкина. – 2011. – В. 264. – № 3. – С. 69-77.

73 Камьянов В, Лебедев А.К., Сивиритов П.П. Озонолиз нефтяного сырья. –Томск: МГП «Раско», 1997. –258 с

74 Jianlong W., Dishun Z., LiK. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using ozone and hydrogen peroxide in ionic liquid// Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 527–529.

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

76 Евдокимов А. Н. Основы химико-технологических процессов производства органических веществ: уч-е пособие / А. Н. Евдокимов, А. В. Курзин. – СПб.: СПбГТУРП, 2014 г. – 8с.

77 Нестерова Т.Н. Прогнозирование свойств органических веществ: уч-е пособие / Т. Н. Нестерова, И. А. Нестеров, В. С. Саркисова. – Самара: Изд-во СамГТУ. – 2005 г.

- 78 Жоров Ю. М. Термодинамика химических процессов / Ю. М. Жоров. – М: Химия. – 1985 г.
- 79 Кривцов Е.Б. Превращения сернистых соединений дизельной фракции в процессах окислительного обессеривания / Е.Б. Кривцов, А.К. Головки // Материалы VII Международной конференции «Химия нефти и газа». Томск: Издательство Института оптики атмосферы СО РАН, 2009.- С.592-595.
- 80 Egorova M., Prins R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6- dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // J. Catal. - 2004. - V. 225. - № 2. - P. 417–427.
- 81 Dutriez T., Thiébaud D., Courtiade M., Dulot H., Bertoncini F., Hennion M. C. Application to SFC-GCxGC to heavy petroleum fractions analysis // Fuel. – 2013. – V. 104. – P. 583–592.
- 82 Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р., Химия и технол. Топлив и масел, 2005, № 4, с. 42—43.
- 83 De Fillipis P., Scarsella M. Energy and Fuels, 2003, v. 17, № 6, p. 1452—1455.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

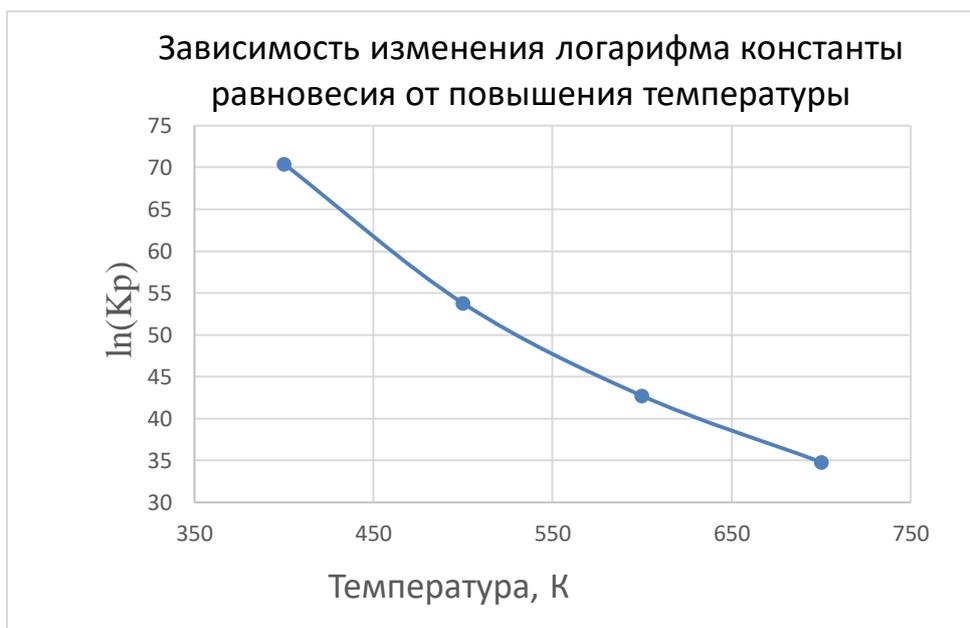


Рисунок 1 – Зависимость для диметилдисульфида

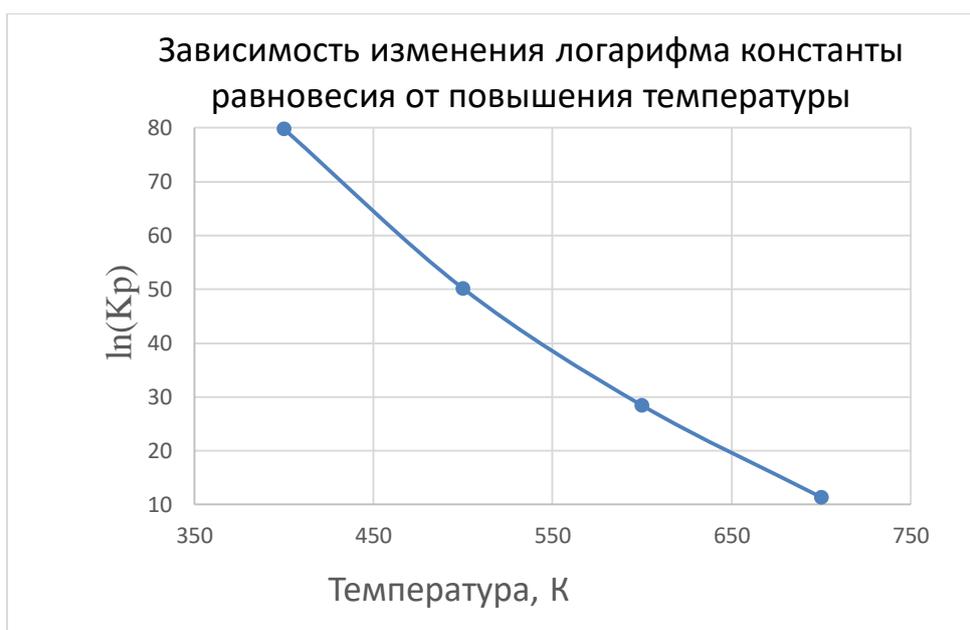


Рисунок 2 – Зависимость для дидецилдисульфида

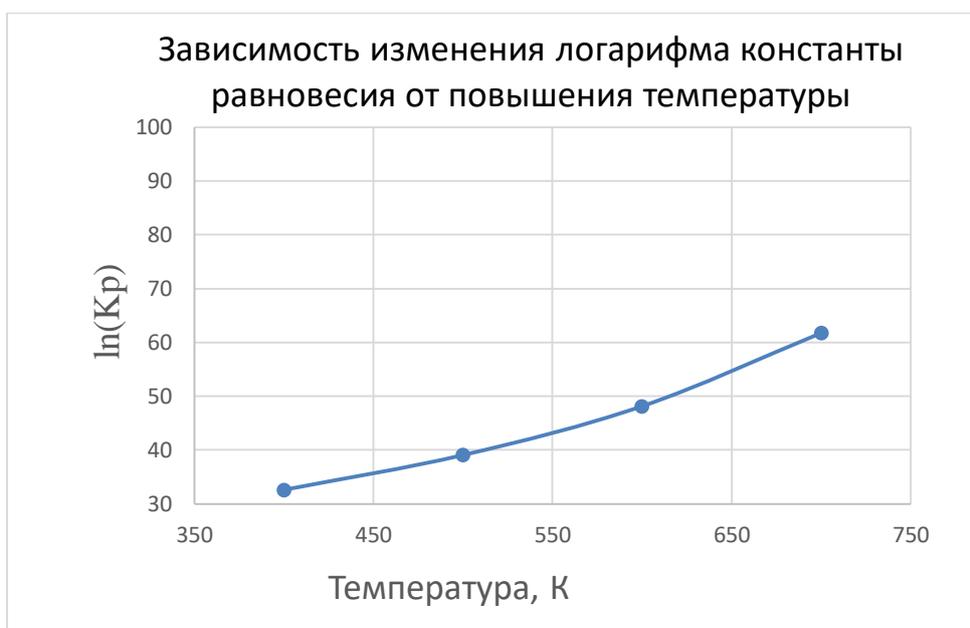


Рисунок 3 – Зависимость для метантиола

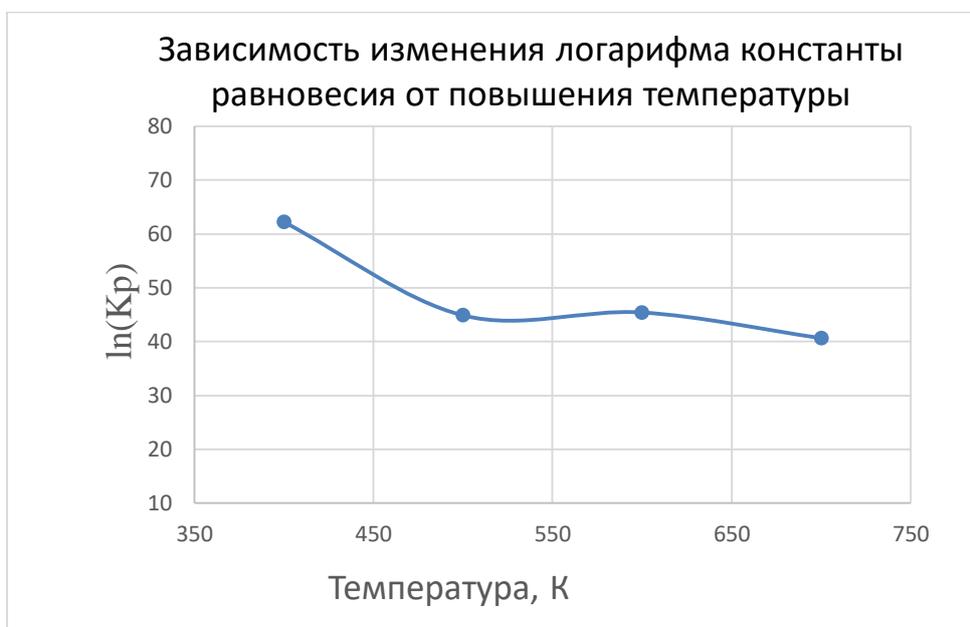


Рисунок 4 – Зависимость для декантиола

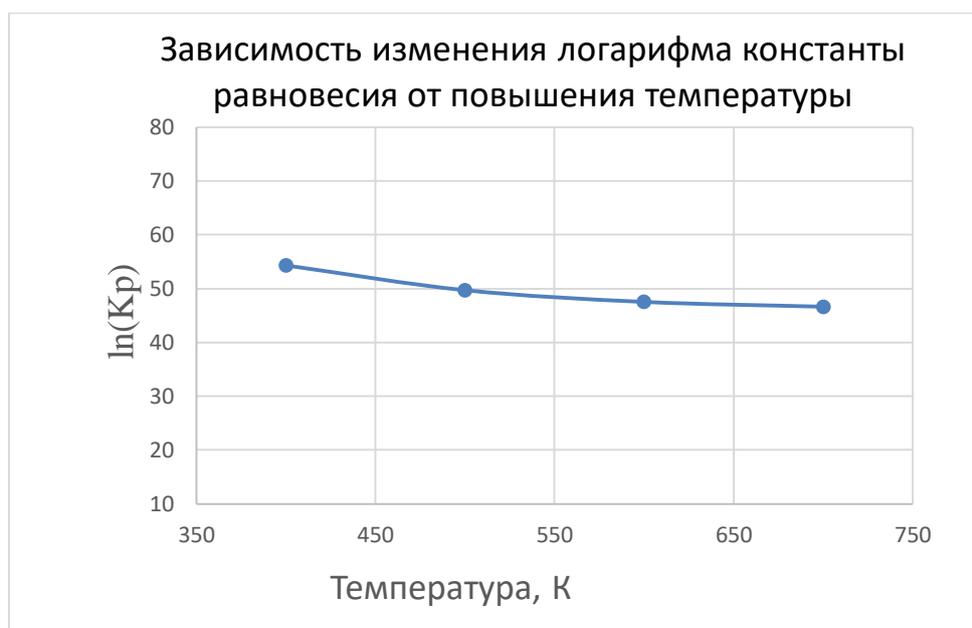


Рисунок 5 – Зависимость для бензилтиола (по 1 реакции)



Рисунок 6 – Зависимость для бензилтиола (по 2 реакции)

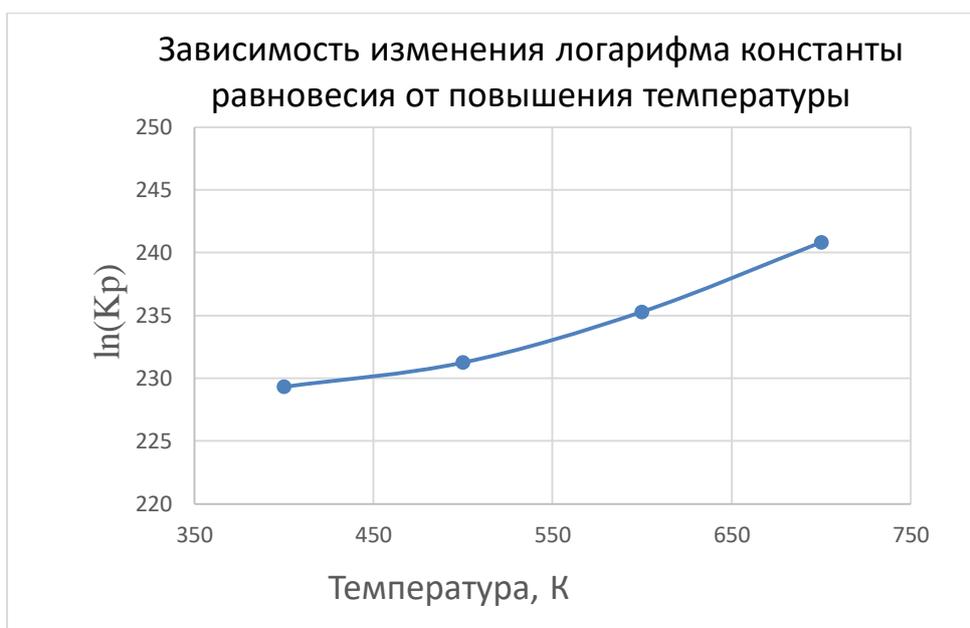


Рисунок 7 – Зависимость для тиофенола

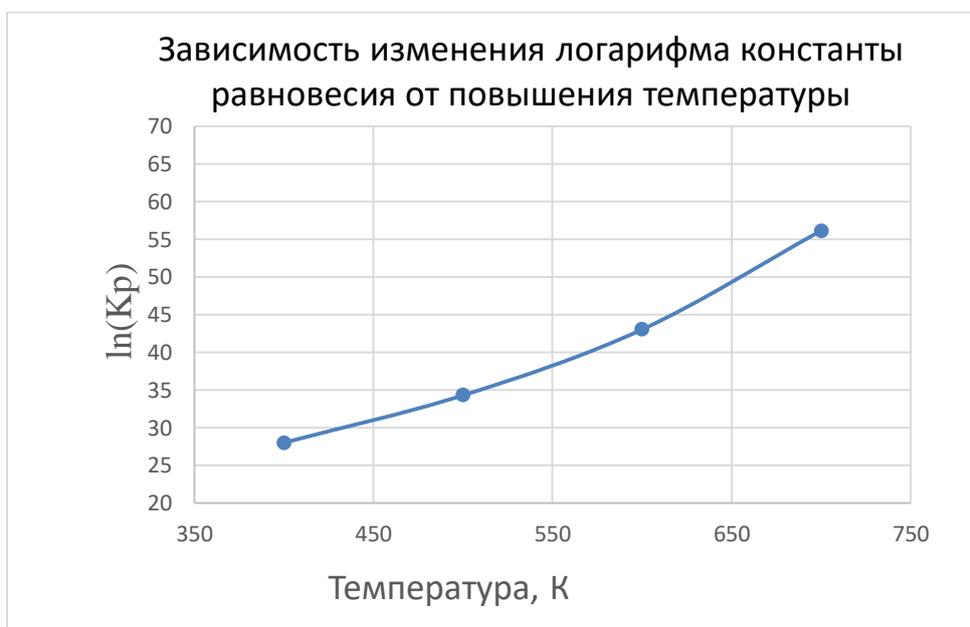


Рисунок 8 – Зависимость для метилтиофена (по 1 реакции)

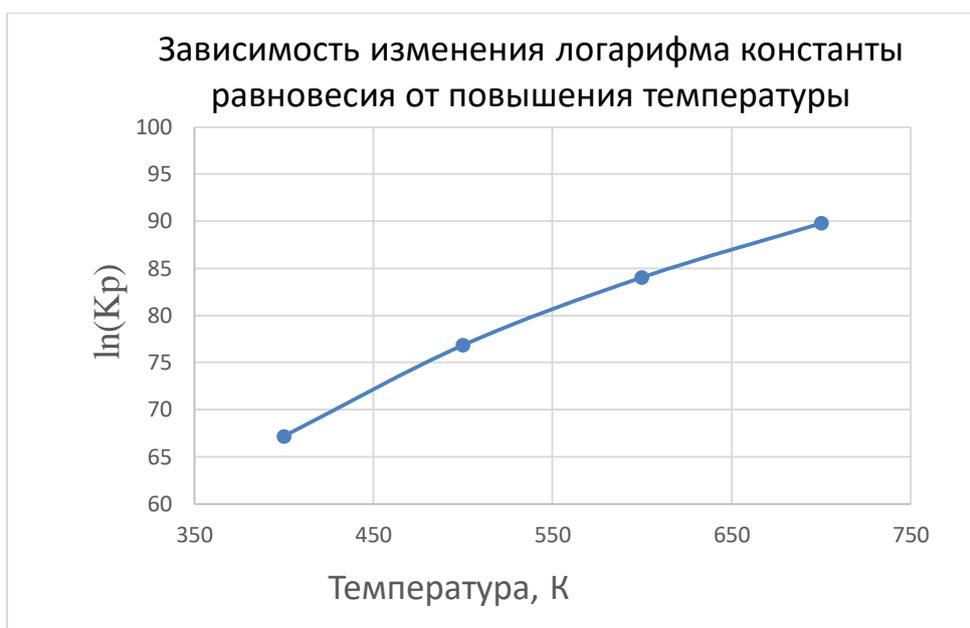


Рисунок 9 – Зависимость для метилтиофена (по 2 реакции)

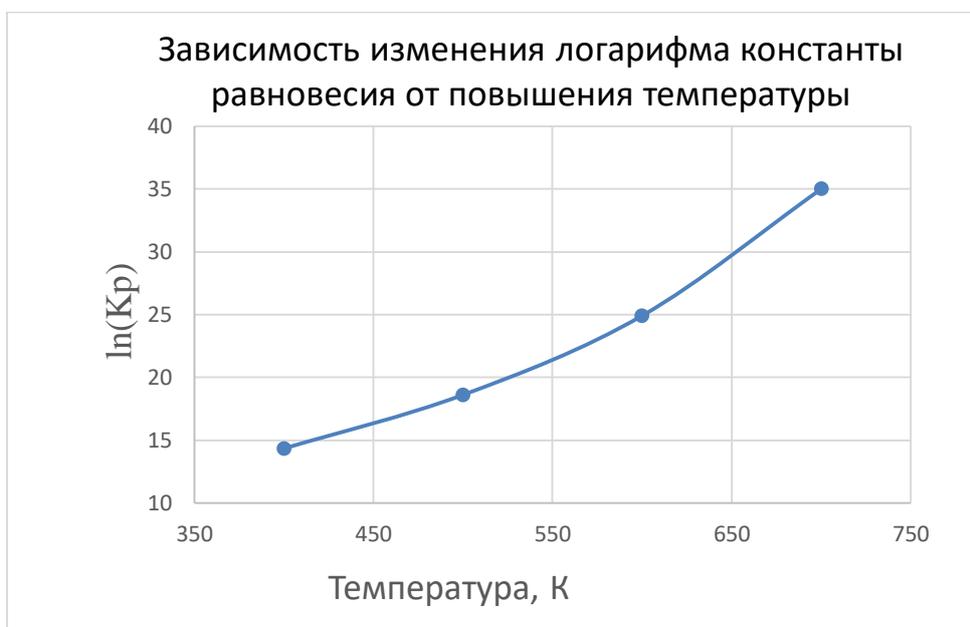


Рисунок 10 – Зависимость для диметилсульфида

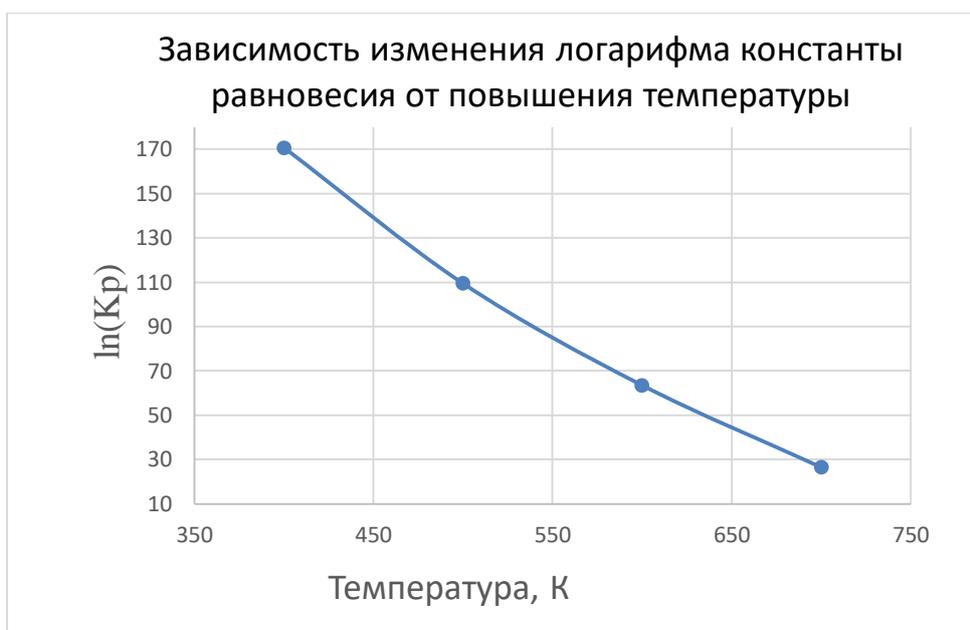


Рисунок 11 – Зависимость для этилоктадицилсульфида

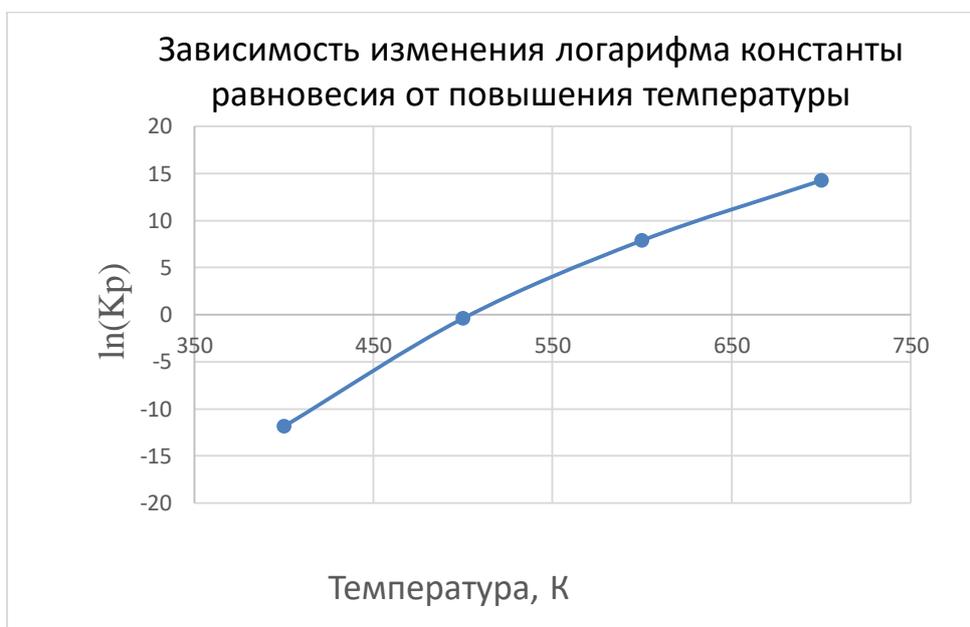


Рисунок 12 – Зависимость для тиофена (по 1 реакции)

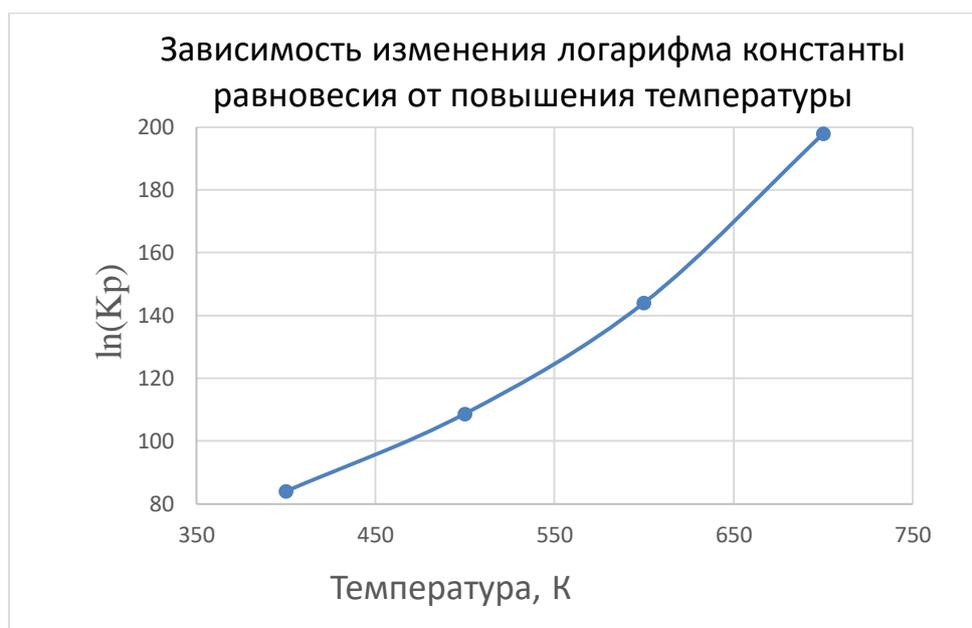


Рисунок 13 – Зависимость для тиофена (по 2 реакции)



Рисунок 14 – Зависимость для тиофена (по 3 реакции)



Рисунок 15 – Зависимость для тиофена (по 4 реакции)



Рисунок 16 – Зависимость для тетрагидротиофена

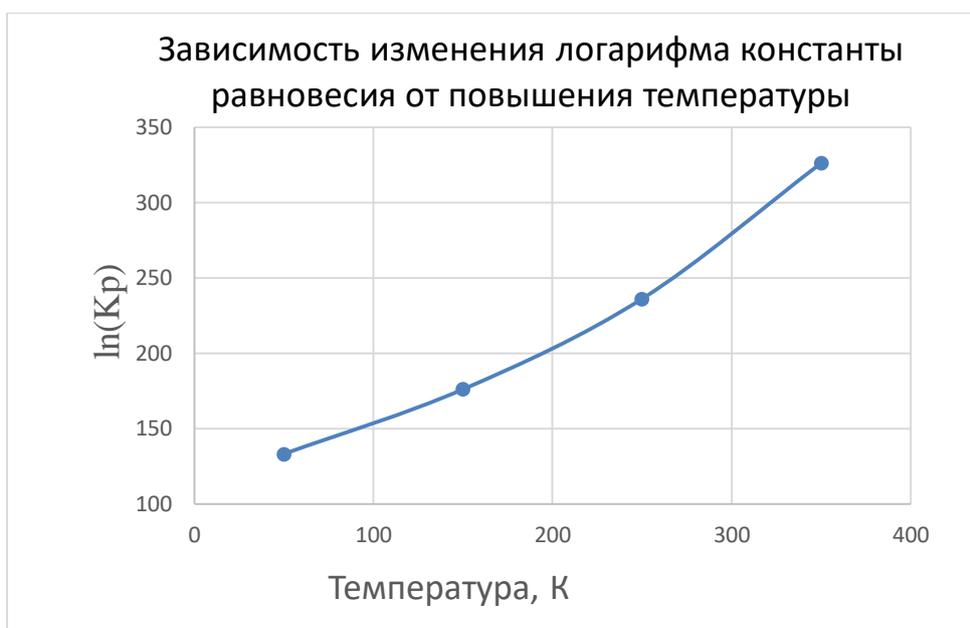


Рисунок 17 – Зависимость для метантиола



Рисунок 18 – Зависимость для декантиола



Рисунок 19 – Зависимость для тиофена (1 стадии)

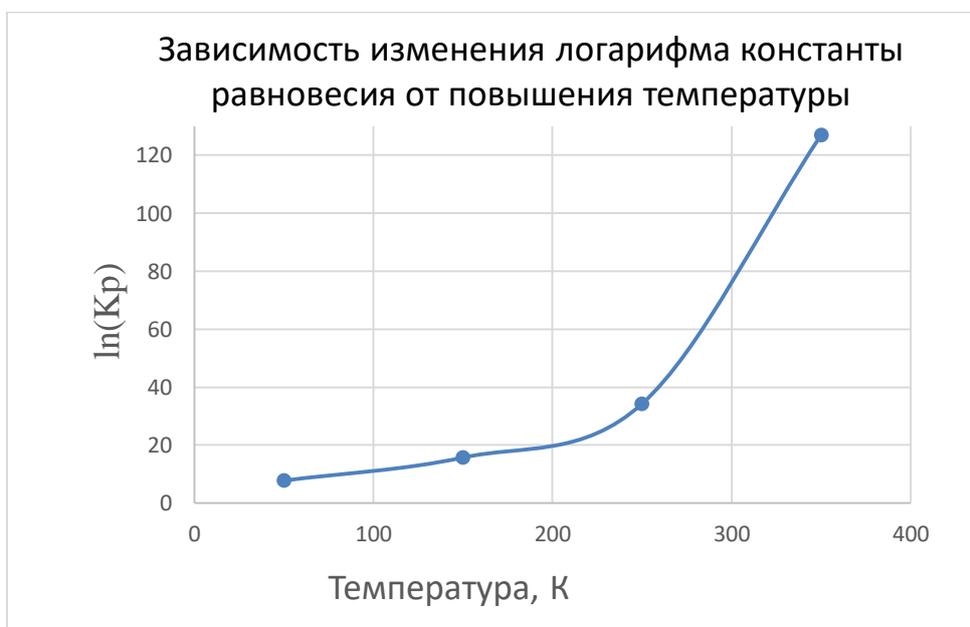


Рисунок 20 – Зависимость для тиофена (2 стадии)



Рисунок 21 – Зависимость для диметилдисульфида (1 стадии)