

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

Инженерная школа природных ресурсов _____
 Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология _____
 ООП Цифровые технологии в проектировании нефтегазохимических производств _____
 Отделение химической инженерии _____

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА МАГИСТРАНТА

Тема работы
<i>Разработка технологий обессеривания дизельных фракций акватермолизом</i>

УДК 665.666.4:665.753.4

Обучающийся:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ14	Айдаров Серик Берикулы		

Руководитель ВКР

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

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Креницына З.В.	К.Т.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД	Сечин А.А.	К.Т.Н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП, должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ	Долганов И.М.	К.Т.Н.		

Планируемые результаты освоения ООП

Код компетенции	Наименование компетенции
Универсальные компетенции	
УК(У)-1	Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий
УК(У)-2	Способен управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла
УК(У)-3	Способен организовывать и руководить работой команды, вырабатывая командную стратегию для достижения поставленной цели
УК(У)-4	Способен применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном (-ых) языке (-ах), для академического и профессионального взаимодействия
УК(У)-5	Способен анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия
УК(У)-6	Способен определять и реализовывать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)-1	Способен организовывать самостоятельную и коллективную научно-исследовательскую работу, разрабатывать планы и программы проведения научных исследований и технических разработок
ОПК(У)-2	Способен использовать современные приборы и методики, организовывать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и анализировать их результаты
ОПК(У)-3	Способен разрабатывать нормы выработки, технологические нормативы на расход материалов, заготовок, топлива и электроэнергии, контролировать параметры технологического процесса, выбирать оборудование и технологическую оснастку
ОПК(У)-4	Способен находить оптимальные решения при создании продукции с учетом требований качества, надежности и стоимости, а также сроков исполнения, безопасности жизнедеятельности и экологической чистоты
Профессиональные компетенции	
ПК(У)-1	Способен разрабатывать и применять математические модели для описания физико-химических явлений, качественного и количественного анализа процессов химической технологии
ПК(У)-2	Способен использовать пакеты прикладных моделирующих программ при выполнении проектных и/или исследовательских работ
ПК(У)-3	Способен проводить технологические и технические расчеты по проектам, технико-экономический анализ эффективности проекта
ПК(У)-4	Способен к совершенствованию технологического процесса — разработке мероприятий по комплексному использованию сырья, по замене дефицитных материалов и изысканию способов утилизации отходов производства
ПК(У)-5	Способен осуществлять экспертный анализ технологий подготовки и переработки нефти и газа
ПК(У)-6	Способен осуществлять выбор технологического оборудования для подготовки и переработки нефти и газа



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 (ООП) 18.04.01 Химическая технология (Цифровые технологии в проектировании нефтегазохимических производств)
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

_____ Долганов И.М.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

Обучающийся:

Группа	ФИО
2ДМ14	Айдаров Серик Бериккулы

Тема работы:

Разработка технологий обессеривания дизельных фракций акватермолизом	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	от 30.01.2023 №31-65/с
Срок сдачи обучающимся выполненной работы:	30.05.2023

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к функционированию (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду; энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Образцы дизельных фракций, ПО для квантово-химических расчетов и автоматизированного проектирования</p>
<p>Перечень разделов пояснительной записки подлежащих исследованию, проектированию и разработке</p> <p><i>(аналитический обзор литературных источников с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Введение: актуальность удаления сернистых соединений из моторных топлив.</p> <p>1. Технико-экономическое обоснование: Перспективные технологии очистки нефтяных фракций от сернистых соединений. 2. Аналитический обзор: Системы автоматизированного проектирования и программное обеспечение для квантово-химических расчетов; 3. Объекты и методы исследования,</p>

	<p>постановка задачи исследования.</p> <p>4. Экспериментальная часть: разработка схемы превращения и кинетической модели; разработка технологической схемы, проектирование и оптимизация реактора.</p> <p>5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение. 6. Социальная ответственность. Заключение.</p> <p>Список использованной литературы.</p>
--	---

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

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы
(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	к.т.н., доцент ОСГН Криницына З.В.
«Социальная ответственность»	к.т.н., доцент ООД Сечин А.А.

Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:

4 Экспериментальная часть
4.1 Верификация и точность расчетов
4.2 Результаты расчетов энергии диссоциации химических связей
4.3 Гомолитический разрыв
4.4 Протонирование метантиола
4.4.1 Оптимизация реагентов и продуктов
4.4.2 Сканирование ППЭ
4.4.3 Расчет переходного состояния
4.4.4 Проверка IRC
4.4.5 Расчет энергии активации и константы скорости

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	30.01.2023
---	------------

Задание выдал руководитель:

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

Задание принял к исполнению обучающийся:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ14	Айдаров Серик Берикулы		



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 (ООП) 18.04.01 Химическая технология (Цифровые технологии в проектировании нефтегазохимических производств)
Уровень образования Магистратура
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии
Период выполнения (осенний / весенний семестр 2022 /2023 учебного года)

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Обучающийся:

Группа	ФИО
2ДМ14	Айдаров Серик Берикулы

Тема работы:

<i>Разработка технологий обессеривания дизельных фракций акватермолизом</i>

Срок сдачи обучающимся выполненной работы:	30.05.2023
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
03.03.2023	Введение	10
21.03.2023	Технико-экономическое обоснование: современные процессы и технологические схемы очистки от серы, достоинства и недостатки	10
05.04.2023	Аналитический обзор: современные методы и программные пакеты квантовой химии	20
15.05.2023	Экспериментальная часть: квантово-химические расчеты сераорганических соединений при акватермолизе, разработка технологической схемы, проектирование реактора, оптимизация технологического режима процесса	30
20.05.2023	Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение». Раздел «Социальная ответственность»	20
30.05.2023	Выводы	10

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

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

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП

Должность	ФИО	Ученая степень	Подпись	Дата
Доцент ОХИ	Долганов И.М.	к.т.н.		

Обучающийся:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ14	Айдаров Серик Бериккулы		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ14	Айдаров Серик Бериккулы

Школа	ИШПР	Отделение	ОХИ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Химическая технология

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:	
1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Работа с научной литературой, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах
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 разработки проекта с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Оценка рисков проекта.
2. Планирование и формирование бюджета разработки	Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение бюджета научного исследования
3. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности разработки	Проведение оценки экономической эффективности, ресурсоэффективности и сравнительной эффективности различных вариантов исполнения
Перечень графического материала:	
1. Оценка конкурентоспособности технических решений 2. Диаграмма Исикавы 3. График проведения и бюджет проекта 4. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности разработки	

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницына З.В.	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ14	Айдаров Серик Бериккулы		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа		ФИО	
2ДМ14		Айдаров Серик Берикулы	
Школа	Инженерная школа природных ресурсов	Отделение (НОЦ)	Отделение химической инженерии
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология

Тема ВКР:

Разработка технологии обессеривания дизельных фракций акватермолизом	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
<p>Введение</p> <ul style="list-style-type: none"> – Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика) и области его применения. – Описание рабочей зоны (рабочего места) при разработке проектного решения/при эксплуатации 	<p>Объект исследования: дизельное топливо Область применения: нефтеперерабатывающая промышленность Рабочая зона: офис Размеры помещения: 6 x 5 м Количество и наименование оборудования рабочей зоны: аудитория 133 оборудована 12 ЭВМ, 1 интерактивная доска Рабочие процессы, связанные с объектом исследования, осуществляющиеся в рабочей зоне: исследование процессов сероочистки с использованием персонального компьютера</p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности при разработке проектного решения:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<p>«Трудовой кодекс Российской Федерации» от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 19.12.2022 с изм. от 11.04.2023); N 123-ФЗ от 22.07.2008 (ред. от 30.04.2021) «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности»; СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы. СНиП 21-01-97 Пожарная безопасность зданий и сооружений ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.</p>
<p>2. Производственная безопасность при разработке проектного решения:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Анализ выявленных вредных и опасных производственных факторов – Расчет уровня опасного или вредного производственного фактора 	<p>Анализ вредных факторов:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Неудовлетворительный микроклимат; 2. Статические физические перегрузки; 3. Нервно-психические перегрузки; 4. Перегрузка зрительного аппарата; 5. Повышенный уровень шума; 6. Отсутствие или недостаток необходимого искусственного освещения; 7. Наличие электростатического поля и электромагнитных полей радиочастотного диапазона; <p>Анализ опасных факторов:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Производственные факторы, связанные с электрическим током;

	2. Пожарная опасность; Расчет: расчет системы искусственного освещения
3. Экологическая безопасность при разработке проектного решения	Анализ воздействия объекта на атмосферу, гидросферу и литосферу; Решение по обеспечению экологической безопасности.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях при разработке проектного решения	- Перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения: пожар, взрыв, нарушения герметичности аппаратов, землетрясения; Выбор наиболее типичной ЧС; Разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации ее последствий: 1. Проведение спасательных работ и неотложных аварийно-восстановительных работ в очаге поражения; 2. Использование огнетушителя, песка, асбестового одеяла; 3. В случае стихийных бедствий отключение воды и электричества; 4. Организационная эвакуация работающих.
Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД ШБИП	Сечин Андрей Александрович	К.Т.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ14	Айдаров Серик Бериккулы		

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация содержит 112 с., 49 рис., 33 табл., 52 источников, 1 прил.

Ключевые слова: акватермолиз, дизельное топливо, сераорганические соединения, обессеривание, квантово-химические расчеты, оптимизация геометрии, гомолитический разрыв, протонирование, энергия активации, константа скорости, переходное состояние, реактор.

Объектом исследования является дизельная фракция с общим содержанием серы 0,645 % масс.

Цель работы – выполнение теоретического исследования процесса акватермолиза дизельных фракций, определение механизмов реакций с использованием квантово-химических расчетов, разработка технологической схемы пилотной установки, проектирование реактора и оптимизация технологического режима.

В ходе работы проводились расчеты энергии диссоциации сернистых соединений дизельных фракций с предварительной оптимизацией, описаны два наиболее вероятных механизма превращения при акватермолизе (гомолитический разрыв и протонирование) на примере метантиола, рассчитаны энтальпия образования радикалов для первой реакции, энергия активации переходного состояния и константа скорости для второй, разработана технологическая схема обессеривания дизельного топлива посредством акватермолиза, выполнено проектирование реактора и проведена оптимизация технологического режима.

Область применения: промышленные предприятия нефтеперерабатывающей отрасли.

Результаты работы могут использоваться для постановки эксперимента с целью уточнения оптимальной области параметров и для масштабирования и проектирования промышленного аппарата.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ, НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В данной работе применены следующие термины с соответствующими определениями:

IRC – расчет собственной координаты реакции

В данной работе применены обозначения и сокращения с соответствующими расшифровками:

ДТ – дизельное топливо

ДФ – дизельная фракция

ИЖ – ионная жидкость

ТНС – тяжелое нефтяное сырье

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

TS – переходное состояние (transition state)

DFT – теория функционала плотности (density functional theory)

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	16
1 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ	18
1.1 Гидроочистка	18
1.2 Экстракционный метод обессеривания	20
1.3 Адсорбционный метод.....	22
1.4 Окислительное обессеривание.....	24
1.5 Акватермолиз.....	27
1.5.1 Физико-химические свойства суб- и сверхкритической воды	28
1.5.2 Акватермолиз в среде суб- и сверхкритической воды	30
1.5.3 Химизм серосодержащих соединений при акватермолизе.....	31
2 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	34
2.1 Квантово-химические программные пакеты.....	34
2.2 Современные методы квантовой-химии.....	36
2.3 Квантово-химические расчеты сераорганических соединений	37
3 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	39
3.1 Методика расчета энергии диссоциации	40
3.2 Методика поиска переходного состояния	40
4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	43
4.1 Верификация и точность расчетов	43
4.2 Результаты расчетов энергии диссоциации химических связей	44
4.3 Гомолитический разрыв	50
4.4 Протонирование метантиола.....	54
4.4.1 Оптимизация реагентов и продуктов	55
4.4.2 Сканирование ППЭ	57
4.4.3 Расчет переходного состояния.....	59
4.4.4 Проверка IRC	60

4.4.5 Расчет энергии активации и константы скорости.....	62
4.5 Проектирование полупромышленного реактора обессеривания дизельного топлива в среде UNISIM DESIGN.....	63
4.5.1 Варьирование параметров потоков	64
4.5.2 Расчет вспомогательного оборудования.....	66
5 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	71
5.1 Предпроектный анализ	72
5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования.....	72
5.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	73
5.1.3 Диаграмма Исикавы	75
5.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации	76
5.1.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования.....	78
5.2 Инициация проекта	79
5.3 Планирование управления научно-техническим проектом.....	80
5.3.1 Иерархическая структура работ проекта	81
5.3.2 План проекта.....	81
5.4 Бюджет научного исследования	84
5.5 Оценка сравнительной эффективности исследования	91
6 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	95
ВВЕДЕНИЕ	95
6.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	95
6.1.1 Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства	96
6.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.....	97
6.2 Производственная безопасность	98
6.2.1 Анализ потенциально возможных и опасных факторов, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований.....	98

6.2.2 Разработка мероприятий по снижению воздействия вредных и опасных факторов.....	100
6.2.3 Производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего	100
6.2.4 Статические физические перегрузки.....	101
6.2.5 Нервно-психические перегрузки	102
6.2.6 Недостаточная освещенность рабочего места.....	103
6.2.7 Повышенный уровень шума.....	107
6.2.8 Поражение электрическим током	108
6.2.9 Пожарная опасность.....	109
6.2.10 Электростатические поля и электромагнитные поля радиочастотного диапазона.....	110
6.3 Экологическая безопасность.....	111
6.3.1 Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду	112
6.3.2 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду ..	112
6.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	114
6.4.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований и обоснование мероприятий по предотвращению ЧС.....	115
6.4.2 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть при проведении исследований и обоснование мероприятий по предотвращению ЧС.....	117
Вывод по разделу социальная ответственность.....	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	119
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СТУДЕНТА.....	120
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	121
Приложение А	127

ВВЕДЕНИЕ

Дизельное топливо занимает лидирующую позицию среди нефтепродуктов на мировом рынке. Дизтопливом заправляют легковые и грузовые автомобили, морские суда, локомотивы и т.д. В современном мире автомобили с дизельным двигателем пользуются большим спросом.

В то время как спрос на нефтепродукты повышается качество нефтяного сырья, поступающего на переработку, ухудшается. Это связано с истощением запасов легкой нефти и переходом на добычу тяжелого вязкого сернистого нефтяного сырья. Сернистые соединения вызывают коррозию автомобильных двигателей и способствуют образованию смол. Кроме того, они усложняют процессы нефтепереработки, т.к. являются ядами для ряда катализаторов. К тому же, требования к нефтепродуктам ужесточаются, например, для дизельного топлива существуют стандарты Евро-4 и Евро-5. По последнему содержанию серы в дизтопливе не должно превышать 10 ppm [41].

Такие требования к топливу стимулируют разработку новых методов и технологий обессеривания нефти и нефтепродуктов. В последнее время акватермолиз набирает популярность благодаря способности превращать нефть и нефтепродукты в чистый продукт путем подавления образования кокса и удаления гетероатомных соединений [40].

Актуальной задачей является определение механизмов превращения сернистых соединений в водной среде с использованием инструментов квантовой химии и разработка технологии обессеривания дизельного топлива посредством акватермолиза.

Цель работы – выполнение теоретического исследования процесса акватермолиза дизельных фракций, определение механизмов реакций с использованием квантово-химических расчетов, разработка технологической схемы пилотной установки, проектирование реактора и оптимизация технологического режима.

Объектом исследования является дизельная фракция с общим содержанием серы 0,645 % масс., для проведения квантово-химических расчетов в качестве исследуемой молекулы был выбран метантиол (0,3 % масс.).

Методы исследования: квантово-химические расчеты выполнялись методом DFT в базисах 6-31G и dgTZVP, моделирование технологической схемы в базисе UNIQUAC.

Научная новизна работы:

1. Описаны два наиболее вероятных механизма превращения метантиола при акватермолизе (гомолитический разрыв и протонирование).
2. Найдено переходное состояние для реакций протонирования метантиола и рассчитаны энергия активации и кинетические параметры.
3. Разработана технологическая схема обессеривания дизельного топлива с производительностью 25 т/ч посредством акватермолиза.
4. Выполнено проектирование основного аппарата – реактора.
5. Проведена оптимизация технологического режима акватермолиза и найдены оптимальные параметры проведения процесса.

Практическая значимость:

Полученные результаты энергии активации и кинетических параметров могут использоваться для моделирования технологии акватермолиза. Разработанная технологическая схема полупромышленного реактора акватермолиза может применяться для проектирования промышленной технологии и позволить получать дизельное топливо с содержанием серы до 10 ppm.

1 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1 Гидроочистка

Технология гидроочистки используется для избавления нефтепродуктов от нежелательных примесей, включая гетероатомные соединения серы, азота, непредельных углеводородов и других веществ [1]. Процесс осуществляется в среде водорода с катализаторами, при давлении 3-7 МПа и температурах от 280 до 400 °С [2]. Сырьем данного процесса являются:

1. дизельное топливо (ДТ);
2. реактивное топливо;
3. бензин;
4. вакуумные газойли;
5. пиролизная смола;
6. лёгкие газойли коксования;
7. бензины каталитического крекинга.

Согласно [3], реакции, происходящие в процессе гидроочистки, могут быть разделены на 4 группы, как показано на рисунке 1.1.

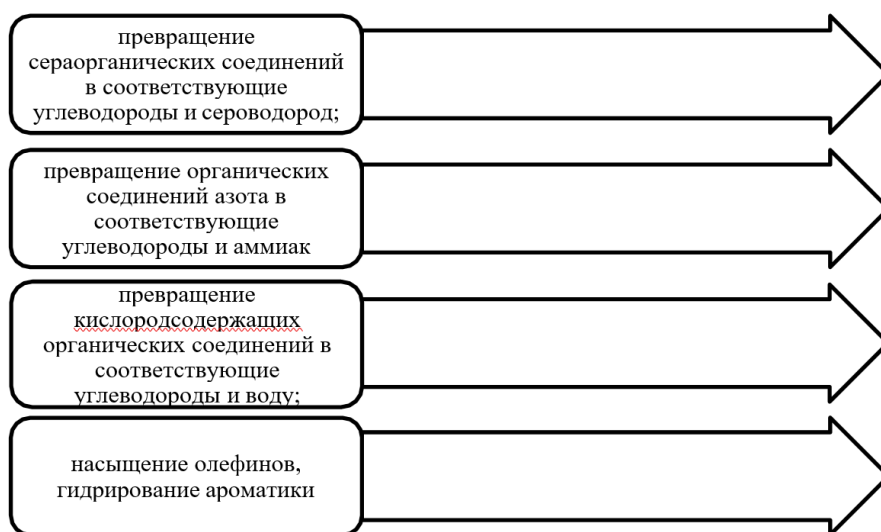


Рисунок 1.1 – Основные группы реакций гидроочистки

В данной главе представлен механизм превращения сераорганических соединений. В работе [2] описан процесс деструкции различных классов серосодержащих соединений во время гидроочистки (рисунок 1.2).

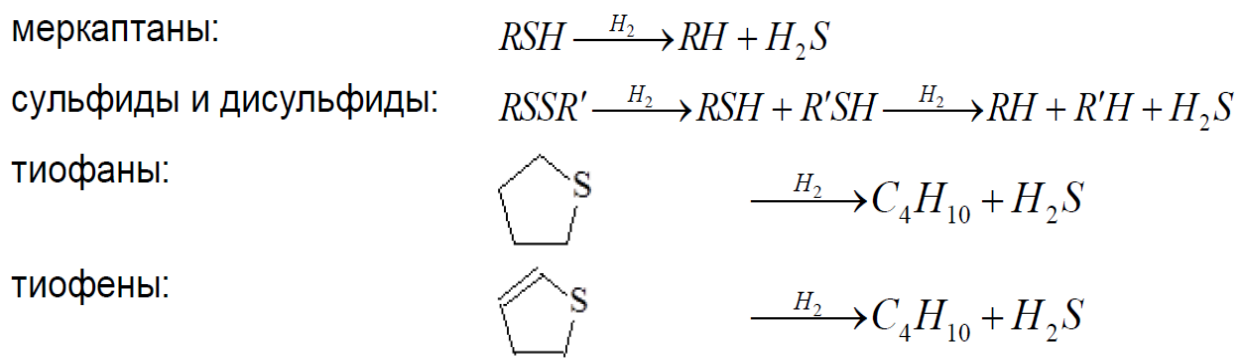
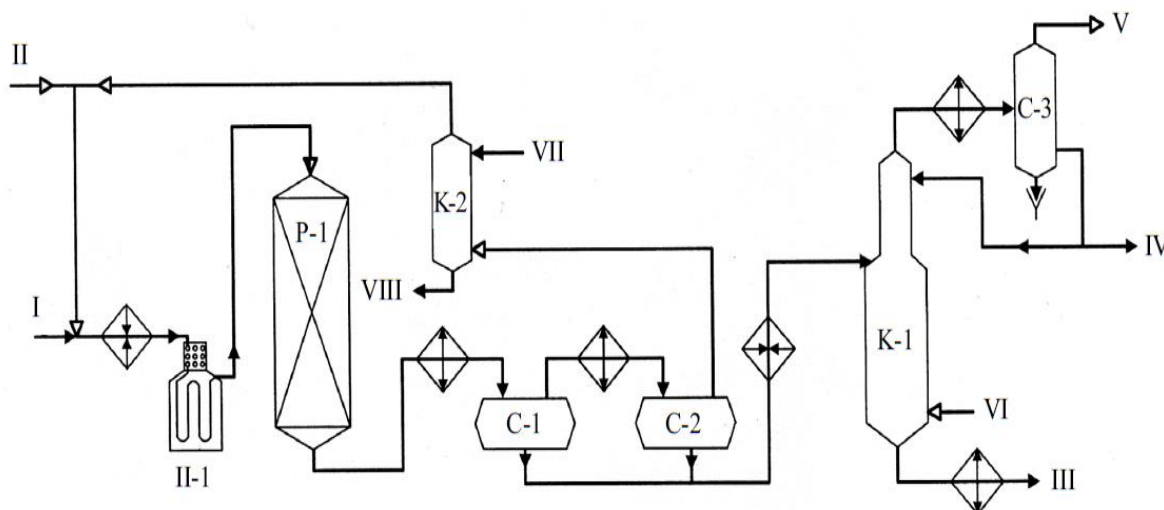


Рисунок 1.2 – Химические реакции серосодержащих соединений протекающие в ходе гидроочистки

Принципиальная технологическая схема, согласно [4], гидроочистки дизельного топлива представлена на рисунке 1.3. Они являются практически одинаковыми для всех видов сырья [4].



I – сырье; II – свежий ВСГ; III – гидрогенизат; IV – бензин;

V – углеводородный газ на очистку; VI – отдувочный ВСГ;

VII – регенерированный МЭА; VIII – раствор МЭА на регенерацию

Рисунок 1.3 – Технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива ЛЧ-24-2000

1.2 Экстракционный метод обессеривания

Метод очистки дизельной фракции (ДФ) от сернистых соединений экстракцией основан на высокой растворимости последних в полярных растворителях, которая существенно превосходит растворимость углеводородной части топлива [5]. Принципиальная схема обессеривания методом экстракции представлена на рисунке 1.4.

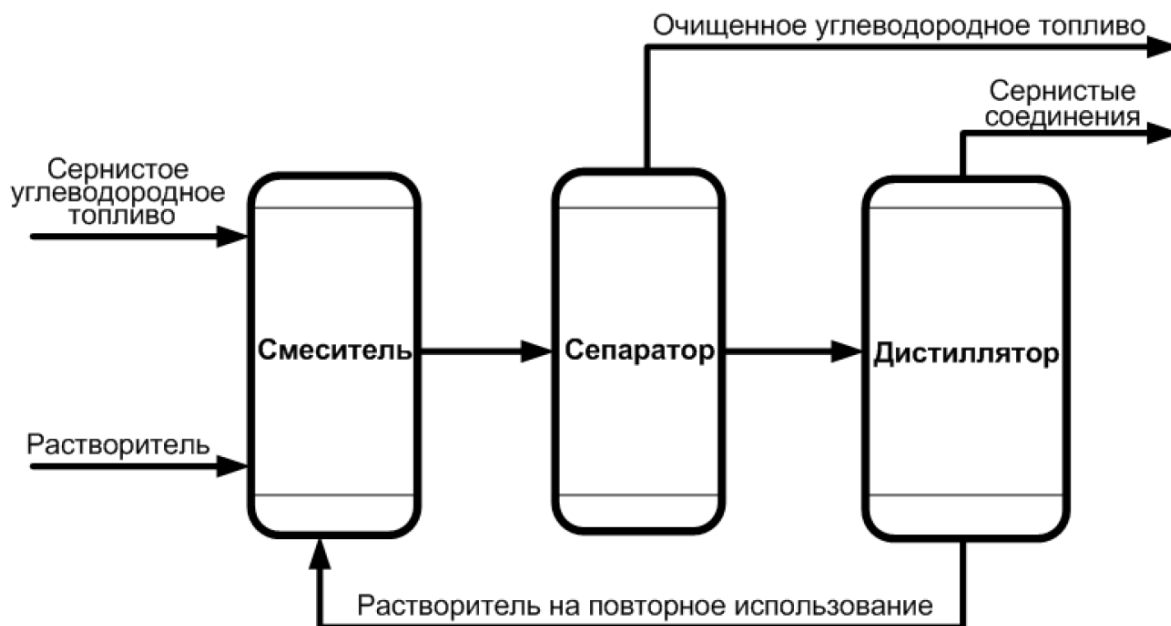


Рисунок 1.4 – Принципиальная схема обессеривания экстракционным методом

Сначала сернистое углеводородное сырье помещают в емкость с растворителем, где сернистые соединения подвергаются экстрагированию. Затем в сепараторе с растворителем отделяются серосодержащие соединения от углеводородной части. В зависимости от качества углеводородной части можно принять ее как целевой продукт или провести дополнительную обработку для повышения ее качества. Очищенный растворитель перерабатывается для повторного использования, а сернистые соединения направляются в сливные стоки [6-9].

Группа ученых в работе [10] использовали экстракционную очистку на высокосернистой Архангельской нефти. Экстрагентом в данном исследовании

был выбран диметилформамид. Содержание сульфидов и меркаптанов составила 1,54% и 0,14% соответственно при общем содержании серы 4,36%. По эксперименту были сделаны выводы что селективность экстрагента возрастает по отношению к тиофенам. Степень извлечения сернистых соединений снижается с возрастанием их молекулярной массы [10].

Использование ионных жидкостей (ИЖ) как экстрагентов вызывает значительный интерес в настоящее время из-за их уникальных свойств, необходимых для селективного растворения. В отличие от классических растворителей, ИЖ не являются летучими, воспламеняемыми, термически нестабильными и обладают высокой электропроводностью. Кроме того, они не токсичны и могут растворять органические и неорганические соединения, что делает их перспективным материалом для использования в качестве экстрагентов [11].

Например, в работе [12] ученые провели исследование экстракционного обессеривания дизельного топлива выбрав в качестве экстрагента различные ИЖ. Результаты эксперимента приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Сероизвлекающая способность различных ИЖ [12]

ИЖ	Массовые отношения ИЖ к дизельному топливу	Содержание серы обработано, %		Удаление серы, %	
		Dongying	Liaohu	Dongying	Liaohu
[C ₈ Py][BF ₄]	1:5	0,0653	0,1323	8,16	15,84
[BePy][BF ₄]	1:5	0,0673	0,1492	5,34	5,09
[C ₄ Py][BF ₄]	1:5	0,0681	0,1462	4,22	7,00
[C ₈ mim][BF ₄]	1:5	0,0639	0,1319	10,13	16,09
[C ₄ mim][BF ₄]	1:5	0,0670	0,1485	5,77	8,23
[C ₈ Py][BF ₄]	1:2	0,0629	0,1172	11,53	25,45
[C ₈ mim][BF ₄]	1:2	0,0582	0,1183	18,14	24,75
[C ₈ Py][BF ₄]	1:1	0,0596	0,0949	16,17	39,63
[C ₈ mim][BF ₄]	1:1	0,0498	0,0947	29,96	39,76

Согласно выводам авторов, возможно использование ИЖ в качестве новых экстрагирующих растворителей для глубокого обессеривания дизельного топлива, особенно для удаления соединений серы, которые не удаляются обычными методами гидродесульфуризации. При использовании [C₈Py][BF₄] и [C₈mim][BF₄] в массовом соотношении ИЖ/ДТ 1:1, скорости

первой десульфуризации дизельного топлива Dongying могут достигать 16,17% и 29,96% соответственно. Для первой десульфуризации дизельного топлива Liaohe, использование [C8Py][BF4] и [C8mim][BF4] может привести к показателям десульфуризации в 39,63% и 39,76% соответственно. Это свидетельствует о том, что ИЖ могут быть перспективными экстрагентами для сероочистки и применение их может способствовать более эффективной переработке нефтепродуктов [12].

Глубина очистки при использовании экстракционного метода от сернистых соединений из (ДФ) лежит в диапазоне от 50 до 90% в зависимости от циклов экстракции [13].

К преимуществам экстракционного метода обессеривания относятся: низкая температура и давление (атм.) процесса, отсутствие водорода в технологической схеме и возможность экстракции без воздействия на углеводородную часть топлива. Однако, для данного процесса существует необходимость наличия дополнительного оборудования для последующей очистки углеводородной части от растворителя с антикоррозионными свойствами. Кроме того, нужно учесть скорость разделения экстракта и сернистых соединений [5].

Важно отметить, что метод экстракционного обессеривания ДФ не может использоваться самостоятельно для получения топлива с низким содержанием серы.

1.3 Адсорбционный метод

Адсорбционный метод обессеривания заключается в использовании специальных твердых сорбентов, которые могут избирательно сорбировать сернистые соединения из углеводородных фракций [5]. После обессеривания очищенный продукт отправляется в следующую стадию технологического процесса. Сорбент в свою очередь требует регенерации перед повторным применением.

Существует технология S-Zorb которое нашло применение в промышленности в качестве обессеривания топлива. Данный процесс используется в реакторах с псевдоожиженным слоем катализатора. Технологические параметры процесса находятся в диапазоне 340-420°C и давлении водорода 2-20 атм. Основное сернистое соединение, которое удаляется при данном процессе это – тиофен. При S-Zorb не образуется H_2S что является преимуществом процесса. Нужно отметить, что выход очищенного топлива составляет 99% и больше. Недостатком является высокая энергоемкость процесса [13].

В статье [13] представлен химизм реакционной адсорбции сернистых соединений на сорбенте Ni-ZnO (рисунок 1.5).

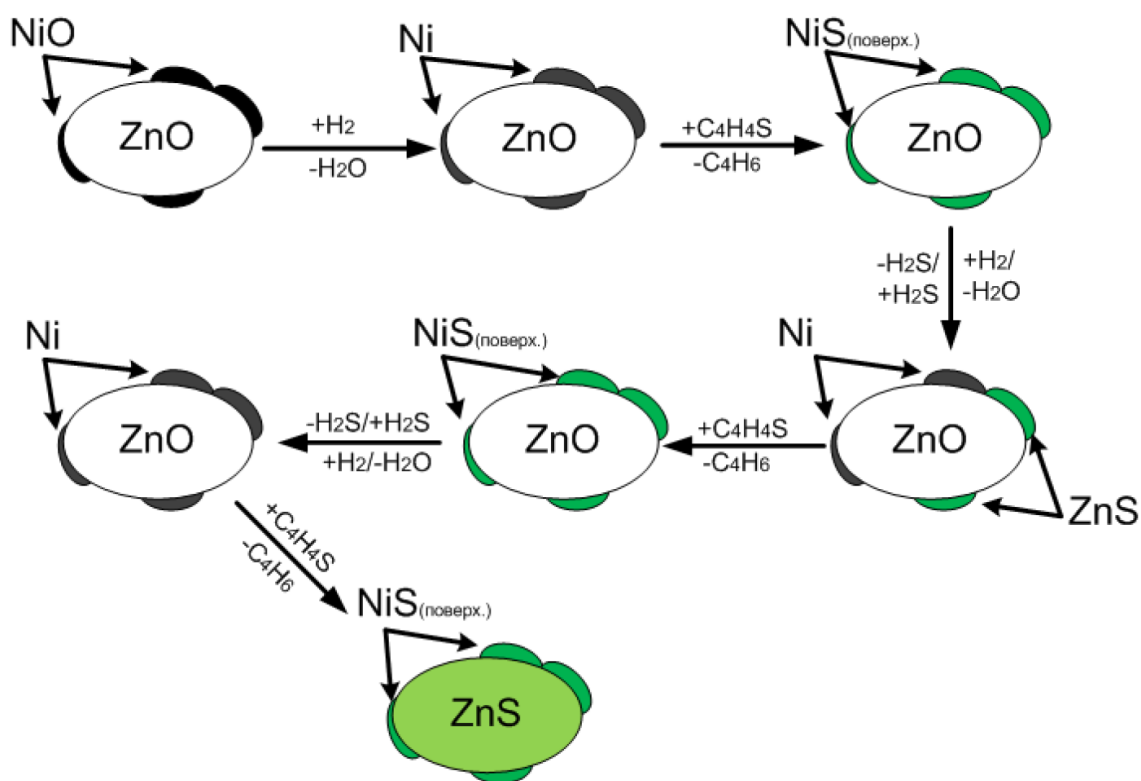


Рисунок 1.5 – Механизм реактивной адсорбционной обессеривания

В статье [14] приведен эксперимент проверки различных материалов в качестве адсорбента с целью выявления наиболее эффективного из них. Результаты степени извлечения сернистых соединений представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Степень извлечения сернистых соединений [14]

Адсорбент	Остаточное содержание серы, ppm	Степень извлечения сернистых соединений, %
Силикагель АСКГ	5	99
Оксид алюминия	8	99
Сульфатированный оксид алюминия	4	99
Катионит КУ-2	530	24
Уголь активированный	105	85
Сульфоуголь	84	88
Цеолит NaX	234	67
Цеолит NaA	347	50

В ходе исследования были выявлены следующие результаты: при начальном содержании веществ 700 ppm в дизельной и бензиновой фракциях, использование силикагеля АСКГ, оксида алюминия и сульфатированного оксида алюминия показало наиболее высокую эффективность очистки до 99% [14].

Согласно данным исследования, адсорбционная очистка имеет ряд преимуществ: процесс обладает низкими энергетическими затратами, обусловленными технологическими параметрами (умеренная температура и атмосферное давление); обладает высокой эффективностью; является экономически эффективной (не требует использования водорода для процесса); относительная простота в технологии и оборудовании; безопасна в использовании; и позволяет утилизировать газ, образующийся при регенерации адсорбента [15].

1.4 Окислительное обессеривание

К перспективным методам обессеривания ДТ относится окислительное обессеривание. Преимуществом процесса является его технологические параметры так как его можно реализовать при комнатной температуре и атмосферном давлении, что делает его энергоэффективным. Существует

различные окислители органических соединений серы, однако, лучшим вариантом является перекись водорода.

Окислительную десульфурацию условно можно разделить на две группы по агрегатному состоянию нефтяной фракции: жидкофазные и газофазные процессы.

Жидкофазная окислительное обессеривание основано в селективном окислении гетероциклических сернистых соединений ДФ в присутствии окислителей до сульфоксидов и сульфонов. Механизм данных реакции представлен на рисунке 1.6.

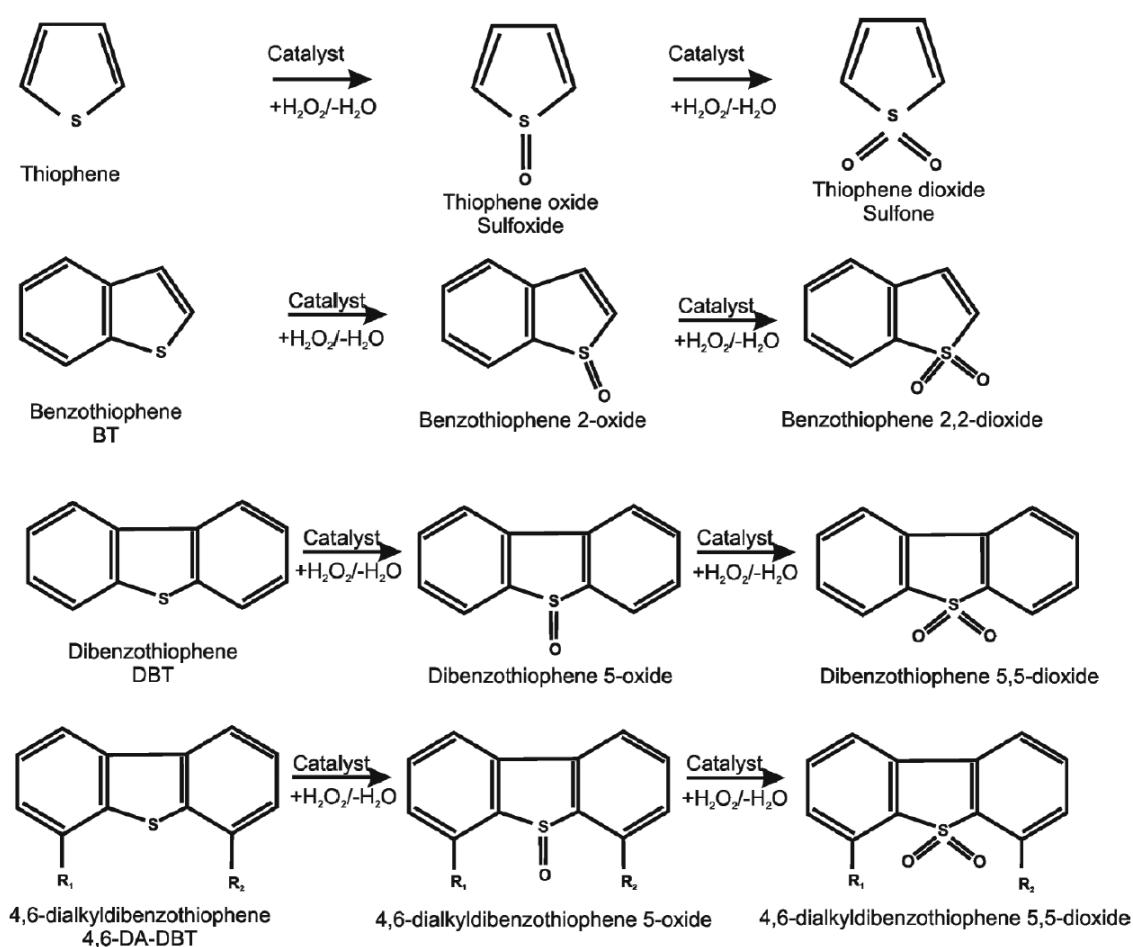


Рисунок 1.6 – Упрощенная схема реакции окисления соединений серы до сульфоксидов и сульфонов с перекисью водорода в присутствии катализатора

Продукты данной реакции удаляются путем экстракции полярными растворителями, адсорбцией, перегонкой или термическим разложением с образованием диоксида серы (рисунок 1.7).

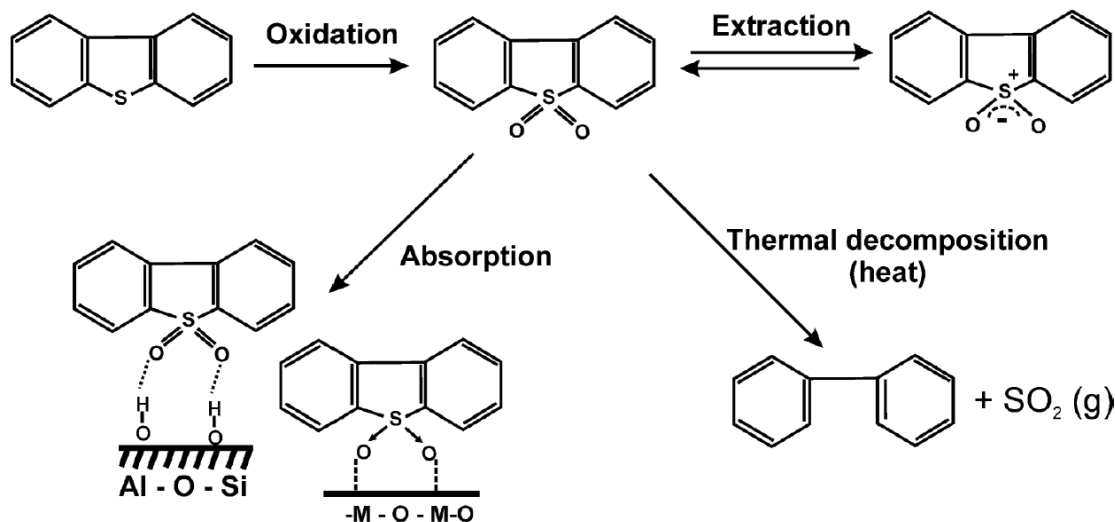


Рисунок 1.7 – Упрощенная схема реакции удаления сульфоновых соединений после окислительной десульфуризации

Вышеуказанные реакции обычно протекают в условиях атмосферного давления и температуры ниже 120 °С. При таких параметрах ДТ находится в жидком состоянии. Спектр углеводородных топлив, по отношению к которым применяется окислительная десульфуризация широкий, однако, при условии топливо не содержит серы более 3 масс.%. В случае использования для ДТ с целью удовлетворить требования Евро-5 т.е. конечное содержание серы не более 10 ppm в качестве сырья выбирается ДТ предварительно обработанное гидрообессериванием до низкого содержания серы (500ppm). Сильное взаимодействие между серой и кислородом обуславливает возможность жидкофазного окисления серосодержащих соединений без разрыва связей С-С и С-S, благодаря селективному присоединению кислорода к органическим сульфидам и тиофенам [8]. Сульфоксиды и сульфоны, которые образуются в результате селективного окисления соединений серы, имеют повышенную полярность и могут быть извлечены экстракцией полярным растворителем,

адсорбцией или другими способами. Этот метод основан на теоретическом предположении, что потенциал необратимого окисления серосодержащих соединений значительно ниже, чем у углеводородов [8].

Принцип газофазного окисления дизельных фракций заключается в селективном глубоком окислении циклических серосодержащих соединений дизельных фракций до диоксида и триоксида серы (рисунок 1.8) с последующим улавливанием этих продуктов адсорбционными методами и конденсацией газообразных компонентов ДТ [8].

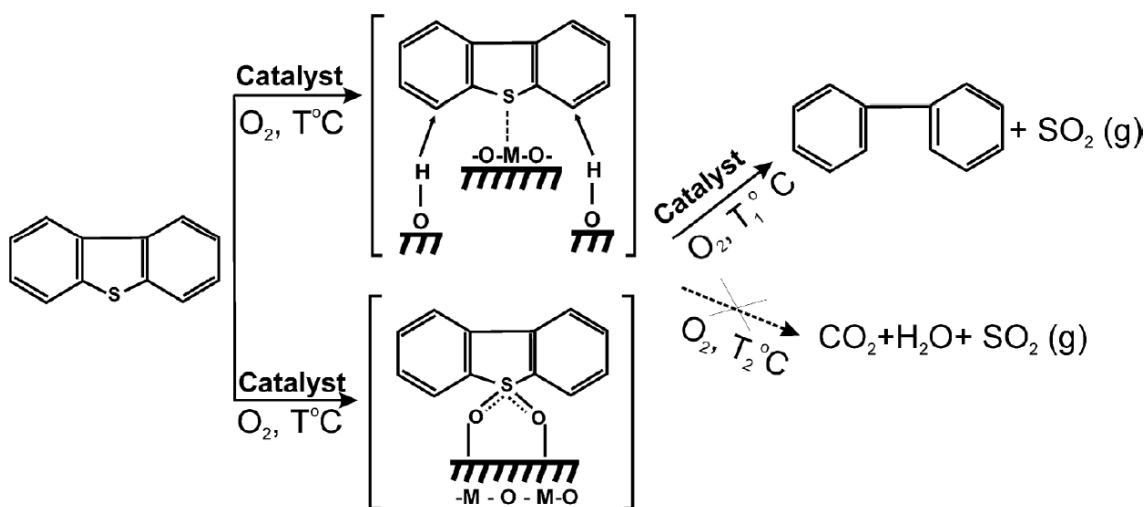


Рисунок 1.8 – Упрощенная схема реакции окисления соединений серы кислородом до SO_2 в присутствии катализатора

Для вышеуказанных реакции условием протекания является атмосферное давление и температура 180–250 °С, критическая температура 400 °С. Процесс можно использовать для углеводородных топлив с содержанием серы ниже 150 ppm и температурой кипения выше 250 °С [8].

1.5 Акватермолиз

Понятие «акватермолиз» было введено в 1982 г. Хайном с соавторами как процесс превращения нефтей в среде водяного пара (воды) в присутствии минералов коллектора [16]. Процессы, основанные на термическом

превращении нефти и нефтепродуктов в водной среде, являются альтернативой гидропроцессам в получении обогащенных продуктов.

Многие исследования были посвящены акватермолизу тяжелой нефти, были проведены качественные и количественные анализы механизмов реакции, однако, лишь некоторые из них смогли проанализировать продукты реакции. Различные механизмы реакции были предположены разными исследователями. Поэтому результаты этих исследований не имеют достаточной научной обоснованности. Неблагоприятным фактором в изучении механизма реакций акватермолиза тяжелого нефтяного сырья (ТНС) является сложный состав исследуемой нефти [17].

1.5.1 Физико-химические свойства суб- и сверхкритической воды

На сегодняшний день использование воды в суб- и сверхкритическом состояниях для различных целей набирает популярность [18]. В отличие от воды в субкритике вода в сверхкритическом состоянии в практике широко не применяется, это обусловлено высокими критическими точками, которые представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Параметры критической точки воды

Растворитель	T, К	P, МПа	ρ , кг/м ³
H ₂ O	646,9	22,060	322

В области высоких давлений и температур H₂O, может быть, в жидком и газообразных состояниях. Фазовая диаграмма представлена на рисунке 1.9.

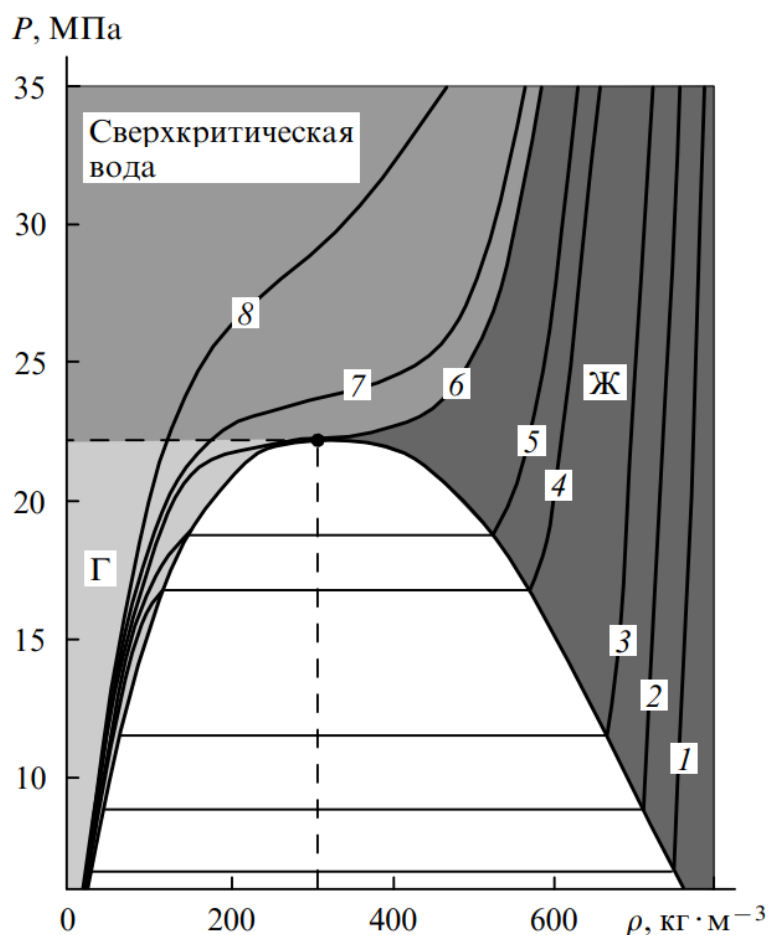


Рисунок 1.9 – Фазовая диаграмма воды в области повышенных температур и давлений

На критической точке граница между жидкой и газовой фазами исчезает, что может оказать влияние на проведение химических реакций в суб- и сверхкритической воде. Помимо этого, плотность среды также необходимо контролировать, так как даже незначительное изменение плотности может значительно повлиять на константы скорости и распределение продуктов реакции [19].

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости, плотности и ионного произведения воды при постоянном высоком давлении представлена на рисунке 1.10.

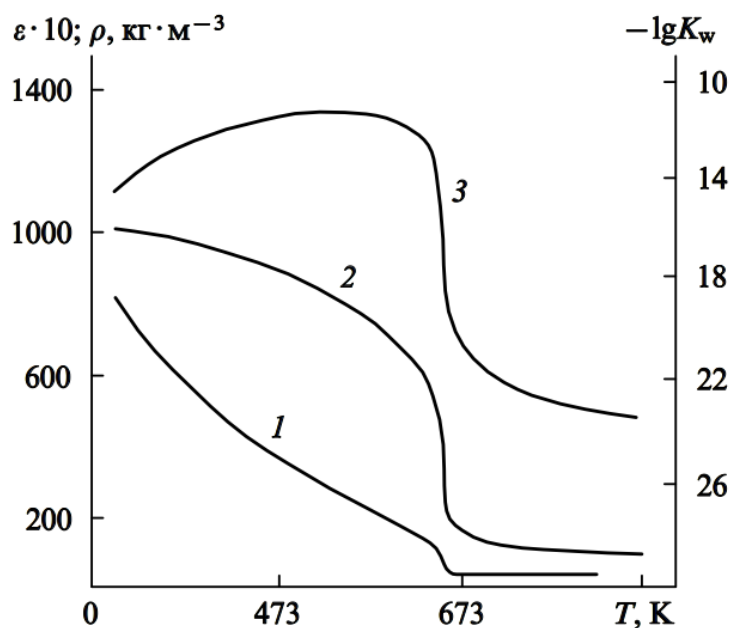


Рисунок 1.10 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1), плотности (2) и ионного произведения воды (3) при давлении 24 МПа

Когда вода находится в критической области, константа ионизации воды достигает своего максимального значения. Это состояние является сильным источником ионов H^+ и OH^- .

Растворимость органических и неорганических соединений в суб- и сверхкритической воде зависит от диэлектрической проницаемости среды. Переход к критической точке приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости, что, в свою очередь, повышает растворимость органических веществ и снижает растворимость неорганических ионных соединений [19].

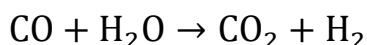
1.5.2 Акватермолиз в среде суб- и сверхкритической воды

Разложение различных сераорганических соединений с образованием сероводорода в ходе акватермолиза находятся в диапазоне температур от 200 до 320 °С. Следовательно, субстраты по стабильности можно разделить на следующие условные группы:

1. Алифатические дисульфиды и тиолы (начало выделения сероводорода до 200 °С).
2. Производные тиофена, бензотиазола и алифатические сульфиды (незначительное выделение сероводорода до 200 °С, основное количество H₂S выделяется в диапазоне 230–270 °С).
3. Тиофен (устойчив до 200 °С, основное количество H₂S выделяется в диапазоне 230–270 °С).
4. Бензотиофен, дибензотиофен (термически стабильны до 330 °С) [16].

С повышением температуры деструкция сераорганических соединений происходит не только за счет реакций гидролиза, но и при помощи термического разрыва связей C-S [16].

Некоторые ученые предполагают протекание реакции водяного газа с образованием водорода, который может использоваться в процессах гидрирования, гидрогенолиза и др.:



Одной из важных особенностей воды в сверхкритическом состоянии является возможность существования в диапазоне температур, в котором обычно перерабатывается ТНС традиционными способами (400-500°С) [16]. В таких условиях процессы крекинга углеводородов ускоряются до степени, достаточной для получения значительной конверсии углеводородного сырья.

Коллективом корейских ученых [20] было установлено, что при экстрагировании битумов из битуминозных песков в суб- и сверхкритических водных средах при давлениях в 15-30 МПа и температурах свыше 360°С происходит образование газообразного водорода. Это наблюдается благодаря присутствию сверхкритической воды в системе [20].

1.5.3 Химизм серосодержащих соединений при акватермолизе

Как было уже сказано в главе 1.5 многие исследования механизмов реакций при акватермолизе посвящены превращениям ТНС.

Меркаптаны подвергаются термическим превращениям, при которых образуются сероводород и олефины, такие как дифенилсульфид, дифенилди- и трисульфиды, а также тиантрен [21, 22]. Например, нафталин-1-тиол может превращаться в нафталин, смесь динафтилсульфидов и динафтилдисульфидов.

Характерным для алифатических сульфидов является термическое превращение с образованием сульфидов другого строения, а также алканов, олефинов, меркаптанов и сероводорода. Для достижения большей конверсии алифатических сульфидов и меркаптанов рекомендуется проводить безводный термолиз, а не использовать водную среду при той же температуре [23,24]. Реакция протонирования представлена на рисунке 1.11.

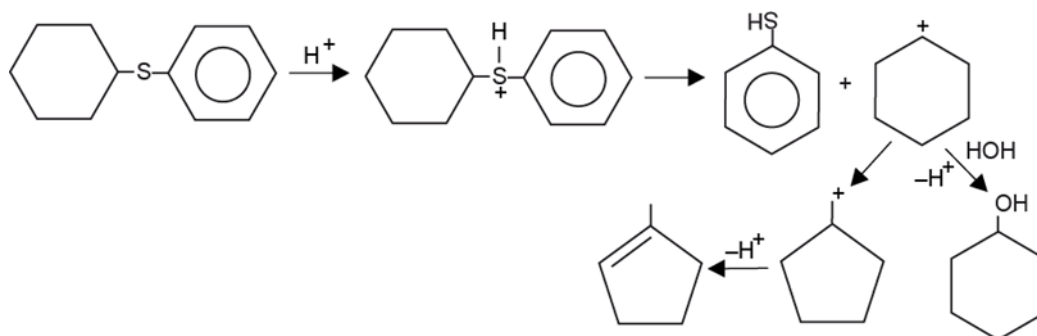


Рисунок 1.11 – Реакция протонирования

Такие типы соединений не реагируют в случае безводного термолиза, это обусловлено отсутствием ионного механизма [25].

Высокотемпературный гидролиз диарилсульфидов также включает стадию протонирования атома серы (рисунок 1.12) [21].

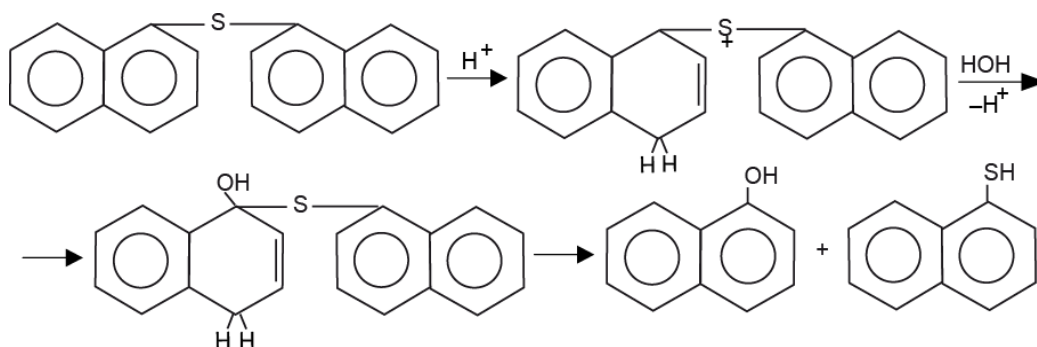
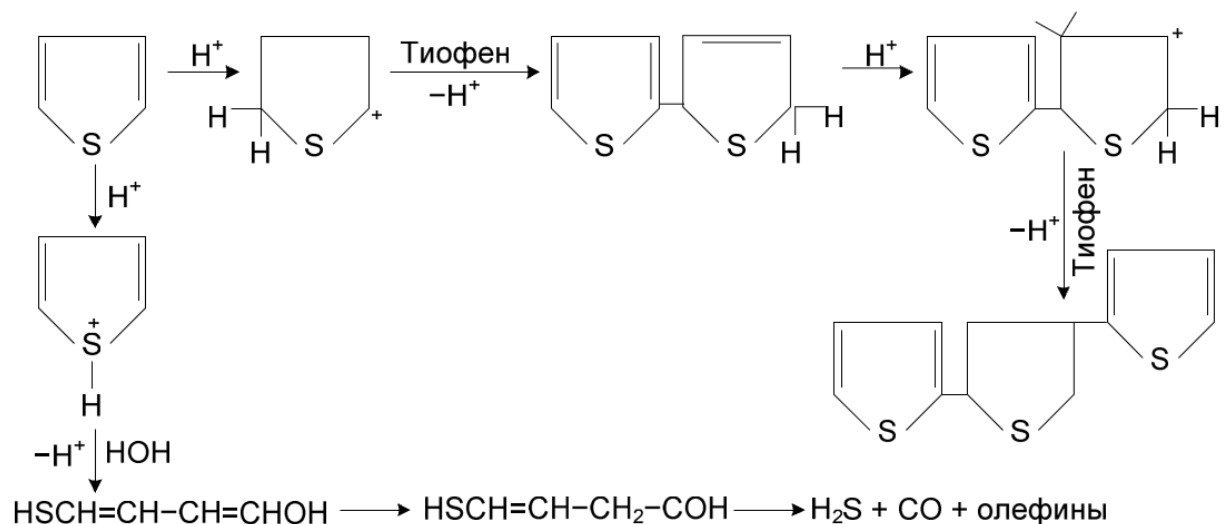


Рисунок 1.12 – Реакция протонирования диарилсульфидов

Тиофены, бензотиофены и циклические сульфиды проявляют наименьшую реакционную способность в условиях акватермолиза [21, 23-26]. Однако, добавление кислоты в реакционную среду приводит к ускорению реакции кислого гидролиза. Реакции превращений согласно [27] представлены на рисунке 1.13.



Ак

Рисунок 1.13 – Реакция кислого гидролиза

Реакция протонирования тиофена представлена на рисунке 1.14.

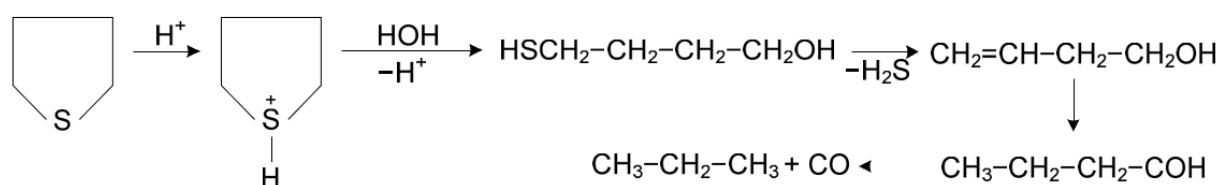


Рисунок 1.14 – Реакция протонирования тиофена

Анализ газообразных продуктов реакций указывает на наличие в их составе H_2S , CO , CO_2 , H_2 и легких насыщенных углеводородов.

2 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

На сегодняшний день квантово-химические программы являются важнейшим инструментом в органической химии и химической технологии. Существует ряд причин, объясняющий популярность таких программ среди ученых:

1. увеличение производительности и уменьшение времени вычисления;
2. расчеты позволяют получить труднодоступные или недоступные данные другими методами [28];
3. повышение точности расчетов.

Программные пакеты квантовой-химии при решении уравнении Шредингера вынуждены прибегать к некоторыми приближениям. Следовательно, результаты расчетов не могут заменить экспериментальные данные, а могут использоваться в качестве дополнения или когда нет возможности получить эмпирические данные.

Одна из важных задач компьютерной химии – это изучение поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и поиск переходных состояний (TS) химических реакций. Также, данные программы позволяют исследовать нестабильные короткоживущие структуры, таких как радикалы, ионы и т.д.

2.1 Квантово-химические программные пакеты

Firefly (ранее известная как PC GAMESS) – это свободно распространяемая программа вычислительной химии с неэмпирическими методами (*ab initio*) и теории функционала плотности (DFT), разработанная для обеспечения высокой производительности на Intel-совместимых процессорах x86, AMD64 и EM64T. Пакет Firefly разрабатывается командой проекта Firefly. Координатором проекта и ведущим разработчиком является доктор Александр А. Грановский [29].

GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) представляет собой код электронной структуры общего назначения для вычислительной химии. В нем основное внимание уделяется расчетам квантовой химии *ab initio*. Программное обеспечение также может выполнять расчеты теории функционала плотности и другие полуэмпирические расчеты, расчеты квантовой механики/молекулярной механики (QM/MM) и может обрабатывать эффекты растворителя [30].

Gaussian 16 предсказывает энергии, молекулярные структуры, частоты колебаний и молекулярные свойства соединений и реакций в самых разных химических средах. Модели Gaussian 16 могут применяться как к стабильным веществам, так и к соединениям, которые трудно или невозможно наблюдать экспериментально, будь то из-за их природы (например, токсичность, горючесть, радиоактивность) или присущей им мимолетной природы (например, короткоживущие промежуточные продукты и переходные структуры). Gaussian имеет свой визуализатор Gauss View 6 [31].

HyperChem Professional 8.0 – новейший член семейства HyperChem для Windows. Вычислительные методы включают молекулярную механику, молекулярную динамику, полуэмпирические и *ab-initio* методы молекулярных орбиталей, а также DFT. HyperChem Data и HyperNMR входят в состав HyperChem. Новые функции постоянно добавляются и включают элегантную визуализацию Open GL, TNDO, RM1, моделирование белков Charmm, молекулы в магнитных полях, интерфейсы для сторонних приложений, расчеты структуры, спектров, констант скорости и многое другое. HyperChem применим как к макромолекулам, так и к малым молекулам [32].

Chemcraft – это графическая программа для работы с квантово-химическими вычислениями. Это удобный инструмент для визуализации результатов расчетов и подготовки новых заданий к расчету. Chemcraft в основном разработан как графический пользовательский интерфейс для пакетов программ GAMESS (версия для США и PCGauss/Firefly) и Gaussian. Для работы с другими типами вычислений можно легко использовать

возможность импорта/экспорта координат атомов в текстовом формате. Сам Chemcraft не производит расчетов, но может значительно облегчить использование широко распространенных пакетов квантовой химии. Chemcraft работает под Windows и Linux [33].

2.2 Современные методы квантовой-химии

Современные методы квантовой-химии можно разделить условно на 4 группы: неэмпирические методы, методы теории функционала плотности, полуэмпирические методы и эмпирические методы. На рисунке 2.1 представлена зависимость производительности методов от их точности.

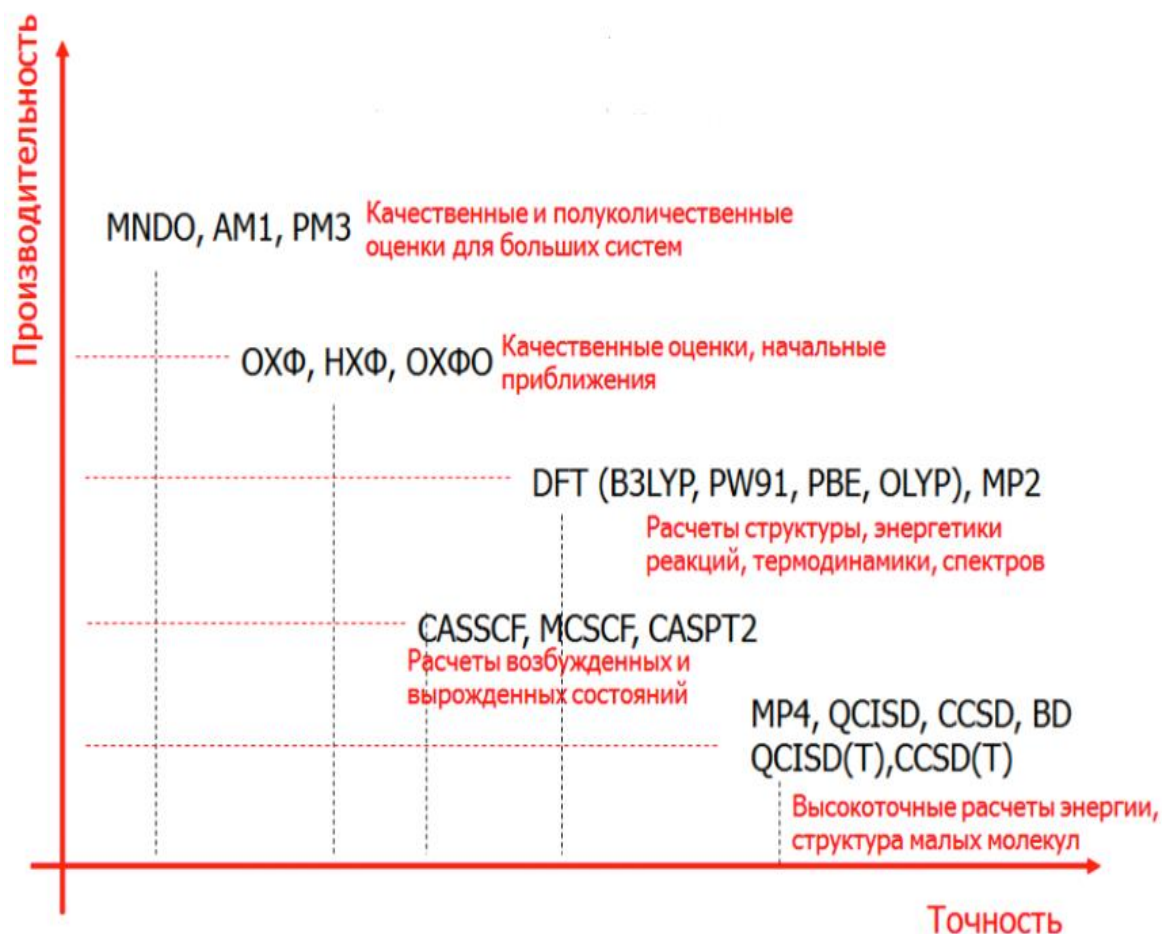


Рисунок 2.1 – Сравнительная характеристика производительности [34]

Суть эмпирических методов заключается в расчете зарядов на атомах и геометрии молекулы на основе эмпирически выведенных параметров [28].

Суть полуэмпирических и неэмпирических методов заключается в приближенном решении уравнения Шредингера [28].

В неэмпирических методах вид волновой функции используется в качестве приближения.

Теория функционала плотности основана на использовании функции электронной плотности для описания системы вместо волновой функции. Это приводит к тому, что основным уравнением не будет являться уравнение Шредингера, а его аналог – уравнения Кона-Шэма или другие выражения [34].

2.3 Квантово-химические расчеты сераорганических соединений

В работе [35] провели впервые квантово-химические исследования акватермолиза циклогексил фенил сульфида.

Расчеты, выполненные в программе GAUSSIAN 03, проводились на основе теории функционала плотности, где использовались функционалы PBE и B3LYP с базисным набором TZVP. В дополнение к этим широко популярным функционалам был применен функционал ω B97X-D.

В программе GAUSSIAN 03 были найдены и рассчитаны энергия и структура минимумов и переходных состояний на ППЭ, выполнена оптимизация всех геометрических параметров. Надежность полученных переходных состояний подтверждена идентификацией одной мнимой моды и расчетами собственной координаты реакции (IRC).

Для изучения реакций циклогексил фенил сульфида в водной среде были рассмотрены в качестве начальных стадий несколько механизмов реакции – гомолитическое расщепление, расщепление, катализируемое протонами, и гидролиз.

Верификация была проведена путем сравнения расчетной энергии диссоциации молекул с известными экспериментальными данными которая представлена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Сравнение энергии диссоциации связей (ккал/моль) [35]

	PBE	B3LYP	wb97XD	Экспериментальные
$\text{CH}_3\text{SSCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SS} + \text{CH}_3$	59,24	54,72	61,08	$57,4 \pm 1,5$
$\text{CH}_3\text{SSCH}_3 \rightarrow 2 * \text{CH}_3\text{S}$	63,39	55,51	60,23	$65,2 \pm 0,9$
$\text{HSSH} \rightarrow 2\text{HS}$	65,58	57,38	61,15	$64,7 \pm 1,0$
$\text{HSSH} \rightarrow \text{HSS} + \text{H}$	72,76	74,80	76,37	$76 \pm 3,5$
$\text{CH}_3\text{SCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{S} + \text{CH}_3$	75,95	69,55	75,18	$73,6 \pm 0,8$
$\text{CH}_3\text{SH} \rightarrow \text{CH}_3\text{S} + \text{H}$	87,82	88,08	89,14	$87,4 \pm 0,5$
$\text{CH}_3\text{SH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SH}$	78,88	72,10	77,11	$74,7 \pm 1,0$
$\text{HSH} \rightarrow \text{HS} + \text{H}$	92,69	92,22	93,15	$91,10 \pm 0,01$
Средняя абсолютная погрешность, %	2,83	5,43	3,70	

Как видно из таблицы 2.1, уровень теории PBE дает наименьшую среднюю абсолютную погрешность энергии.

3 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящее время запасы легкой нефти истощаются, и добыча тяжелого нефтяного сырья (ТНС) является актуальной задачей. В связи с этим на переработку поступает сырье с низким качеством и с повышенным содержанием сернистых соединений. В то же время требования к качеству выпускаемых топлив ужесточаются. Обессеривание дизельного топлива является одной из важнейших задач нефтепереработки. Акватермолиз является перспективной альтернативой обессеривания гидроочистке нефти и нефтепродуктов.

Многие исследования были посвящены акватермолизу ТНС, однако, полные механизмы деструкции сераорганических соединений при акватермолизе отсутствуют.

Целью работы является выполнение теоретического исследования процесса акватермолиза дизельных фракций, определение механизмов реакций с использованием квантово-химических расчетов, разработка технологической схемы пилотной установки, проектирование реактора и оптимизация технологического режима.

В качестве объекта исследования для моделирования было выбрано дизельное топливо, характеристика которого приведена в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Характеристика исходного образца дизельной фракции

Наименование показателя	Образец
Плотность (ГОСТ 3900-85) при 20 °С, кг/м ³	816
Содержание общей серы (ГОСТ Р 51947-2002), % масс.	0,645*
Фракционный состав (ГОСТ 2177-99), °С	
0 %	142
10 %	180
50 %	255
80 %	305
100 %	310

Примечание: * метантиол – 0,3 % масс., этантиол – 0,1 % масс., бензантиол – 0,1 % масс., диметилдисульфид – 0,145 % масс.

Квантово-химические расчеты по поиску переходного состояния, расчета энергии активации и константы скорости выполнялись на примере метантиола. Для моделирования основного аппарата и технологической схемы был выбран базис – UNIQUAC. Модельные расчеты данного базиса показывают хорошую корреляцию с экспериментальными данными о фазовых и химических равновесиях в многокомпонентных системах с химическими реакциями [36].

3.1 Методика расчета энергии диссоциации

Для выполнения данных расчетов использовался метод DFT с использованием гибридного функционала B3LYP. Функционал B3LYP подходит для различных классов соединений. В качестве базисов были выбраны 6-31G и dgTZVP. Второй является более точным.

Сначала проводится оптимизация молекулы основного состояния и радикалов. По полученной структуре проводится расчет полных энергии. Энергия связи рассчитывается по следующей формуле:

$$D = \{E_{\text{tot}}(R^1) + E_{\text{tot}}(R^2) - E_{\text{tot}}(\text{молекулы})\} \quad (3.1)$$

где $E_{\text{tot}}(R^1)$, $E_{\text{tot}}(R^2)$ – полная энергия радикалов, Дж/моль;

$E_{\text{tot}}(\text{молекулы})$ – полная энергия молекулы, Дж/моль.

3.2 Методика поиска переходного состояния

Поиск переходного состояния состоит из нескольких этапов. Для начала проводится оптимизация исходных реагентов и продуктов реакции. После этого предполагается структура переходного состояния и проводится расчет. Проводят проверку на наличие одной отрицательной частоты и проводят

процесс спуска с максимума на ППЭ в долину продуктов и реагентов. Проводят расчет вторых производных для реагентов и продуктов.

Энтальпия активации, энтропия активации и свободная энергия Гиббса активации рассчитываются соответственно из выражений:

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H(\text{TS}) - \sum \Delta H(\text{R}_i) \quad (3.2)$$

$$\Delta S^\ddagger = \Delta S(\text{TS}) - \sum \Delta S(\text{R}_i) \quad (3.3)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G(\text{TS}) - \sum \Delta G(\text{R}_i) \quad (3.4)$$

где $\Delta H(\text{TS})$, $\Delta S(\text{TS})$, $\Delta G(\text{TS})$ – энтальпия и свободная энергия Гиббса переходного состояния, Дж/моль;

$\Delta S(\text{TS})$ – энтропия переходного состояния, Дж/(моль·К);

$\Delta H(\text{R}_i)$, $\Delta S(\text{R}_i)$, $\Delta G(\text{R}_i)$ – энтальпия и свободная энергия Гиббса реагентов, Дж/моль.

$\Delta S(\text{R}_i)$ – энтропия реагентов, Дж/(моль·К).

Константа скорости можно рассчитывается по следующей формуле:

$$K_t = \frac{K_b T}{h} e^{(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT})} = \frac{K_b T}{h} e^{(\frac{\Delta S^\ddagger}{R})} e^{(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT})} \quad (3.5)$$

где K_b – константа Больцмана, Дж/К;

h – постоянная Планка, Дж·с;

T – температура процесса, К;

R – газовая постоянная, Дж/(моль·К);

ΔG^\ddagger – свободная энергия Гиббса активации, Дж/моль;

ΔS^\ddagger – энтропия активации, Дж/(моль·К);

ΔH^\ddagger – энтальпия активации, Дж/моль.

Энтальпия активации реакции ΔH^\ddagger связана с энергией активацией E_a уравнением:

$$E_a = \Delta H^\ddagger + nRT \quad (3.6)$$

где n – молекулярность реакции;

ΔH^\ddagger – энтальпия активации, Дж/моль;

R – газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – температура процесса, К;

4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1 Верификация и точность расчетов

В работе [35] для квантово-химических расчетов молекулы циклогексил фенил сульфида при акватермолизе предварительно была проведена верификация метода DFT с использованием функционалов B3LYP и PBE в базисе TZVP. Оба функционала показали хорошую корреляцию с экспериментальными данными в данном базисе. В данной работе расчеты проводились методом DFT с использованием функционала 6-31G и dgTZVP. Базис 6-31G является распространённым и минимальным по сравнению с другими, однако, он использовался для предварительных расчетов с целью экономии расчетного времени. Также этот базис применялся для расчета энергии диссоциации целью которого является качественный анализ и предположение механизмов реакции при акватермолизе. Для оценки точности расчетов была рассчитана энергия диссоциации C-H связи в молекуле метана, O-H в молекуле воды и C-S (подробнее в приложении А). В таблице 4.1 представлены результаты расчетов и экспериментальные значения энергии диссоциации C-H, O-H и C-S связей в молекуле метана, воды и метантиола соответственно [35,37].

Таблица 4.1 – Энергия диссоциации C-H связи молекулы CH₄

Связь	E, ккал/моль			ε, %	
	Эксп.	B3LYP (6-31G)	B3LYP (dgTZVP)	6-31G	dgTZVP
C-H	104,9	112,3	-	7,1	-
O-H	119,2	111,2	-	6,7	-
C-S	74,7	67,6	73,3	9,5	1,87

Из таблицы 4.1 видно, что базис dgTZVP дает результат в пределах 5-ти % для сернистых соединений, в частности, метантиол для которого были рассчитаны энергия активации переходного состояния в следующих главах.

Результаты расчетов по базису 6-31G находятся в пределах 10-ти % процентов. Тем не менее, как было сказано выше результаты будут использованы для определения слабых связей в исследуемых молекулах, где возможен разрыв. К тому же, если энергия одной связи завышена на 10 процентов, то второй тоже будет завышена на такую же величину.

4.2 Результаты расчетов энергии диссоциации химических связей

Расчет энергии диссоциации исследуемых молекул выполнялся в программе Firefly 8.2.0 (PC Gamess). Исходные декартовы координаты молекул были получены в результате построения двумерной и трехмерной модели в программных пакетах ChemDraw 15.0 и Chem3D 15.0 соответственно. С помощью функции Cartesian table в контекстном меню View были получены декартовы координаты из построенной 3D структуры. Основным визуализатором дальше использовался программа ChemCraft которая поддерживает расчетную программу PC Gamess. На рисунке 4.1 представлена исходная трехмерная модель молекулы $C_2H_6S_2$.

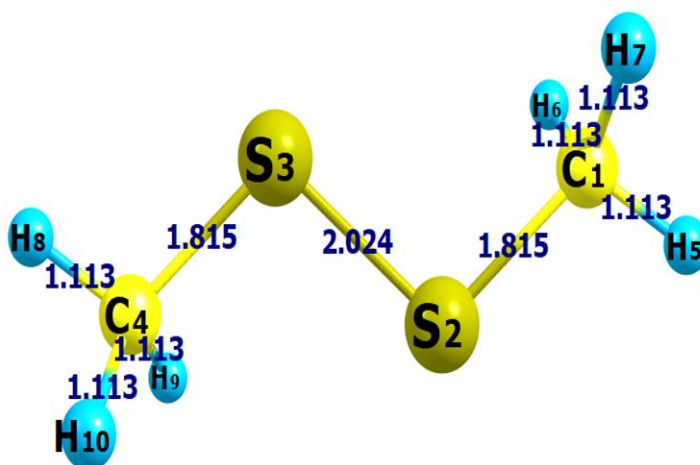


Рисунок 4.1 – Исходная 3D модель диметилдисульфида

Прежде чем рассчитать энергии диссоциации проводилась предварительная оптимизация геометрии исследуемой молекулы.

Оптимизация геометрии заключается в поиске координат атомов при которой молекулярные системы имеют наименьшую энергию. Оптимизацию геометрии проводят с целью избежать от получения завышенных результатов энергии диссоциации. На рисунке 4.2 представлена оптимизированная трехмерная структура молекулы диметилдисульфида построенная в программе ChemCraft.

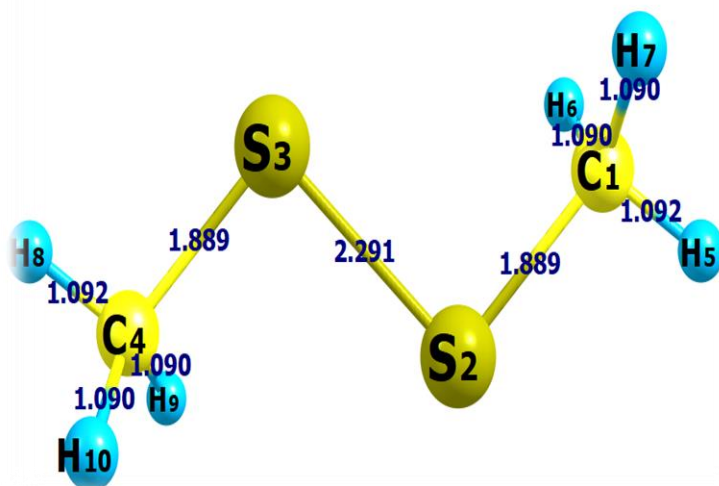


Рисунок 4.2 – Оптимизированная трехмерная модель диметилдисульфида

По полученным оптимизированным структурам были рассчитаны полные энергии молекул в основном состоянии. Для описания разрыва связи были рассчитаны полные энергии в основном состоянии молекул и радикалов, полученных в результате гомолитического разрыва связей. Перед тем как рассчитать полные энергии радикалов, образовавшихся при разрыве химической связи, также проводилась предварительная оптимизация их структуры. Для остальных молекул выполнялся аналогичный алгоритм расчета. На рисунках 4.3-4.5 иллюстрированы устойчивые структуры исследуемых молекул.

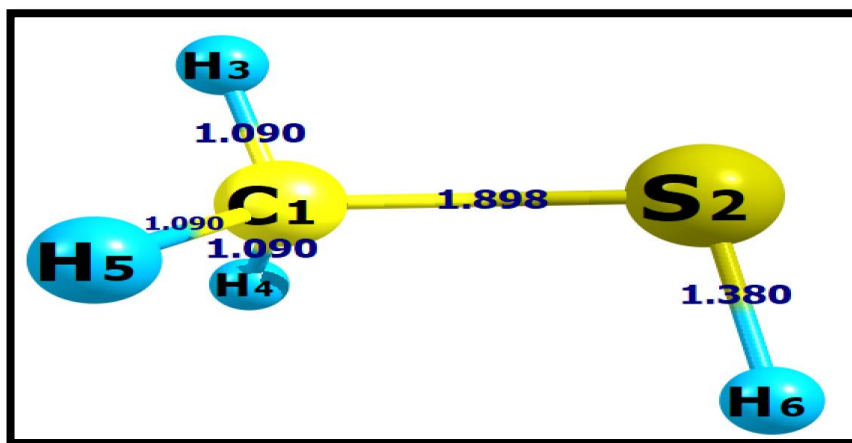


Рисунок 4.3 – Оптимизированная трехмерная модель метантиола

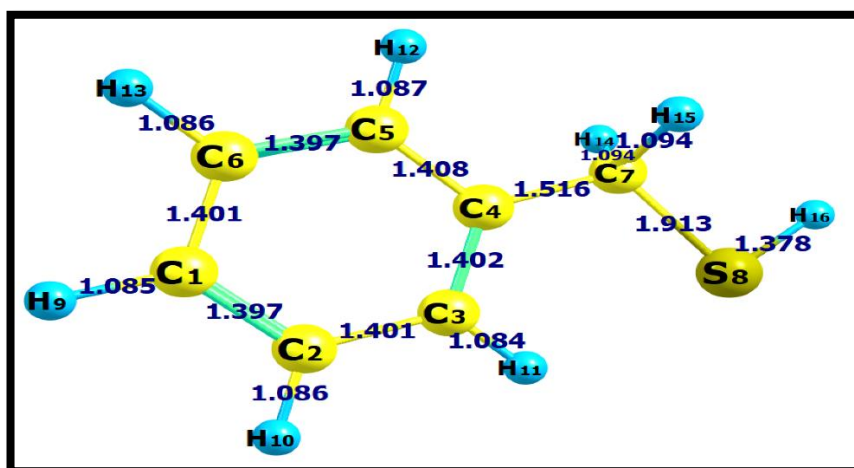


Рисунок 4.4 – Оптимизированная трехмерная модель бензилтиола

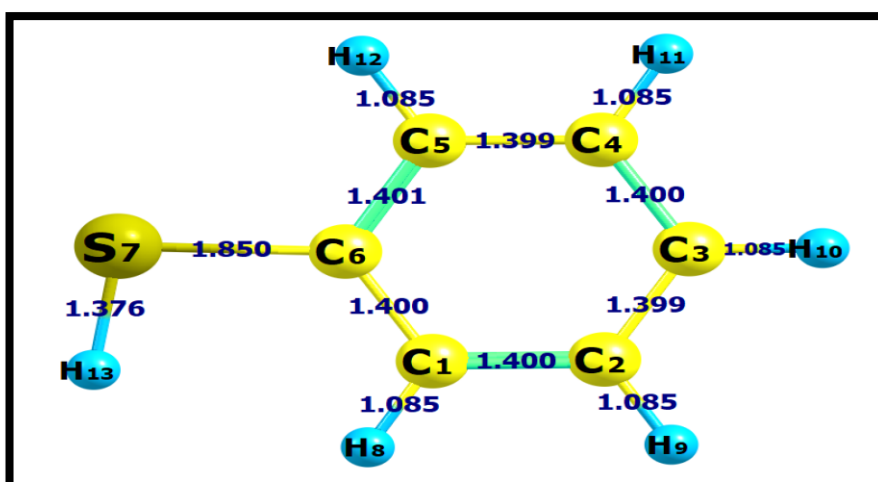


Рисунок 4.4 – Оптимизированная трехмерная модель тиофенола

Особый интерес представляет оптимизация геометрии радикала получившегося при разрыве цикла молекулы метилтиофена. На рисунках 4.5 и 4.6 представлены 3D структуры молекулы основного состояния и радикала после поиска равновесной геометрии.

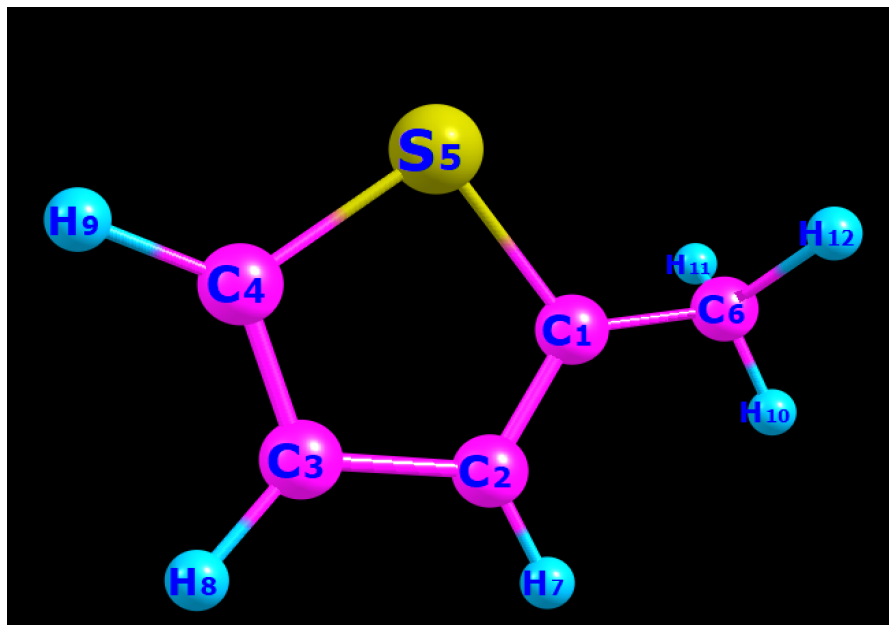


Рисунок 4.5 – Оптимизированная трехмерная модель метилтиофена

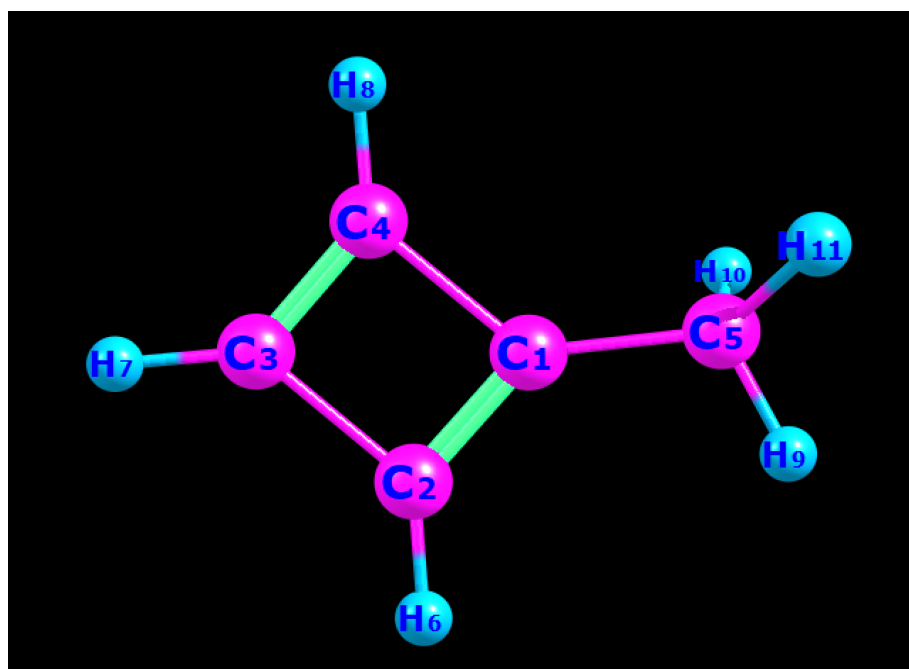


Рисунок 4.6 – Оптимизированная трехмерная модель метилтиофена

Для расчета энергии диссоциации требуется расчет полных энергии радикалов, следовательно, атом серы был удален из молекулы в следствии разрыва двух связей C^4-S^5 и C^1-S^5 .

В таблице 4.2 представлены результаты расчетов полных энергии основного состояния и радикалов, энергии диссоциации исследуемых молекул.

Таблица 4.2 – Результаты расчетов энергии диссоциации

Молекула	Связь	E_{tot} молекулы, хартри	$E_{tot}(R^1)$, хартри	$E_{tot}(R^2)$, хартри	D, кДж/моль
Диметилди сульфид	S^2-S^3	-876,128	-438,034	-438,034	158,5
	C^1-S^2	-876,128	-836,215	-39,831	214,4
	C^1-H^6	-876,128	-875,468	-0,500	419,4
Метантиол	C^1-S^2	-438,661	-39,831	-398,722	282,7
	S^2-H^6	-438,661	-438,034	-0,500	333,0
	C^1-H^3	-438,661	-437,985	-0,500	460,1
Бензилтиол	C^7-S^8	-669,656	-270,834	-398,722	262,6
	C^6-H^{13}	-669,656	-668,967	-0,500	495,5
	S^8-H^{16}	-669,656	-669,027	-0,500	336,9
Тиофенол	C^6-S^7	-630,353	-231,369	-398,722	688,0
	C^3-H^{10}	-630,353	-629,662	-0,500	499,1
	S^7-H^{13}	-630,353	-629,723	-0,500	338,6
Метилтиоф ен	C^6-H^{12}	-592,242	-591,599	-0,500	375,3
	C^3-H^8	-592,242	-591,550	-0,500	504,2
	$C^4-S^5-C^1$	-592,242	-193,950	-398,038	665,3

Как видно из таблицы 4.2, самой слабой связью в молекуле диметилдисульфида является S-S, следовательно, можно предположить, что ее разрыв будет более вероятным. По прочности связи следом идет связь C-S. Самой устойчивой связью в данной молекуле оказалась C-H.

Метантиол в данной работе представляет особый интерес. По результатам можно сказать, что в условиях акватермолиза, т.е. при высоких

температурах, предположительно произойдет разрыв связи C-S. Как и в молекуле диметилдисульфида C-H связь является наиболее прочной.

Бензилтиол имеет цикл, соответственно, C-S связь будет наиболее прочной. Также C-S связь является менее прочной что характерно для тиолов. Высокую прочность демонстрирует C-H связь.

В отличие от тиолов тиофенол демонстрирует высокую прочность C-S, в связи с этим в данной молекуле самой слабой связью является S-H связь.

Как было сказано выше, в молекуле метилтиофена был проведен разрыв, а также найдена устойчивая структура, которая образуется в результате извлечения серы из цикла. Результаты показывают, что разрыв цикла требует большое количество энергии. Также можно заметить, что рассчитаны 2 величины C-H связи. Одна молекула водорода связана с углеродом находящийся в цикле, вторая с углеродом, который вне цикла. Результаты энергии диссоциации для них оказались разными. Это объясняется тем, что атомы H в данной структуре не являются эквивалентными с позиции окружения. В таблице 4.3 представлены распределение зарядов на атомах диметилдисульфида по Малликену.

Таблица 4.3 – Распределение зарядов на атомах по Малликену

№	Диметилдисульфид		Метантиол		Бензилтиол		Тиофенол		Метилтиофен	
	Атом	Заряд, ед. заряда	Атом	Заряд, ед. заряда	Атом	Заряд, ед. заряда	Атом	Заряд, ед. заряда	Атом	Заряд, ед. заряда
1	C	-0,626	C	-0,611	C	-0,121	C	-0,127	C	-0,281
2	S	0,049	S	0,008	C	-0,133	C	-0,111	C	-0,050
3	S	0,049	H	0,189	C	-0,148	C	-0,129	C	-0,048
4	C	-0,626	H	0,182	C	0,128	C	-0,113	C	-0,460
5	H	0,189	H	0,182	C	-0,150	C	-0,129	S	0,379
6	H	0,194	H	0,050	C	-0,123	C	-0,228	C	-0,460
7	H	0,194			C	-0,570	S	0,120	H	0,135
8	H	0,189			S	0,033	H	0,129	H	0,139

Продолжение таблицы 4.3

9	H	0,194			H	0,127	H	0,131	H	0,163
10	H	0,194			H	0,129	H	0,130	H	0,157
11					H	0,160	H	0,132	H	0,163
12					H	0,122	H	0,144	H	0,163
13					H	0,127	H	0,051		
14					H	0,189				
15					H	0,189				
16					H	0,043				

У всех молекул максимальный отрицательный заряд наблюдается на атомах углерода. Из таблицы 4.3 видно, что у атомов водорода одной и той же молекулы различные заряды, следовательно, энергии диссоциации C-H связей тоже будут разными.

4.3 Гомолитический разрыв

В процессе акватермолиза возможны несколько механизмов протекания реакции. Одним из них является гомолитический разрыв связи. Данная реакция не является основной, а вероятность ее протекания повышается в сверхкритических условиях [35].

Анализируя поверхность потенциальной энергии реакции, можно сказать, что одни реакции проходят с преодолением некоторого максимума, т.е. барьера, а для некоторых реакции этот барьер отсутствует. В свою очередь гомолитический разрыв относится к типу реакции, для которой отсутствует переходное состояние. При протекании данной реакции образуются радикалы. Отсутствие максимума на ППЭ приводит к тому, что энтальпия активации совпадает с энтальпией реакции [38].

Данный механизм будет рассматриваться на примере молекулы метантиола. В главе 4.2 был проведен качественный анализ энергии диссоциации данной молекулы, в результате которого самый слабый связью

оказался C-S связь. Следовательно, можно предположить, что ее разрыв будет наиболее вероятным. Реакция гомолитического разрыва метантиола:



Расчеты проводились методом DFT с использованием функционала B3LYP в базисе dgTZVP. Оптимизированная геометрия молекулы и радикалов представлены на рисунках 4.7-4.9.

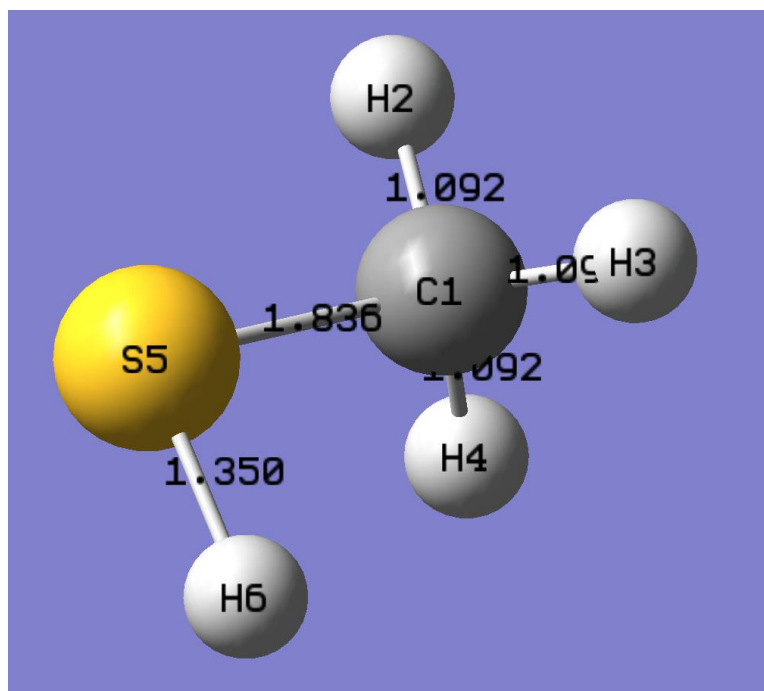


Рисунок 4.7 – Оптимизированная структура метантиола

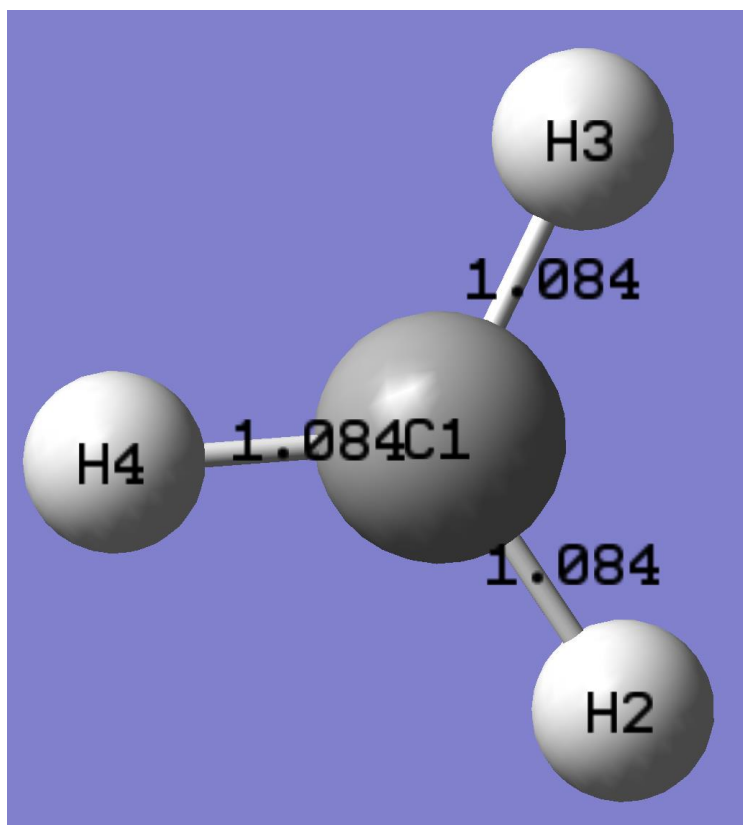


Рисунок 4.8 – Оптимизированная структура радикала CH₃

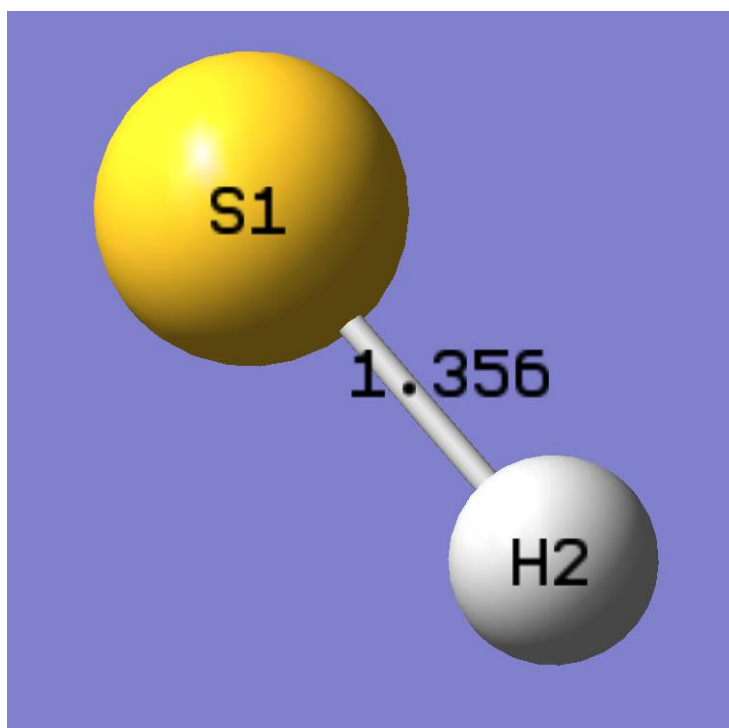


Рисунок 4.9 – Оптимизированная структура радикала SH

Зависимость полной энергии от количества итерации оптимизации представлена на рисунках 4.10-4.12.

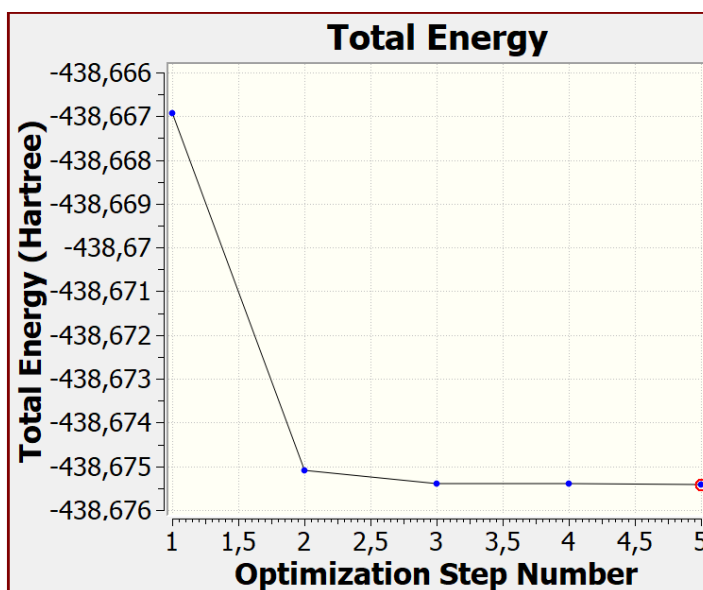


Рисунок 4.10 – Оптимизация метантиола

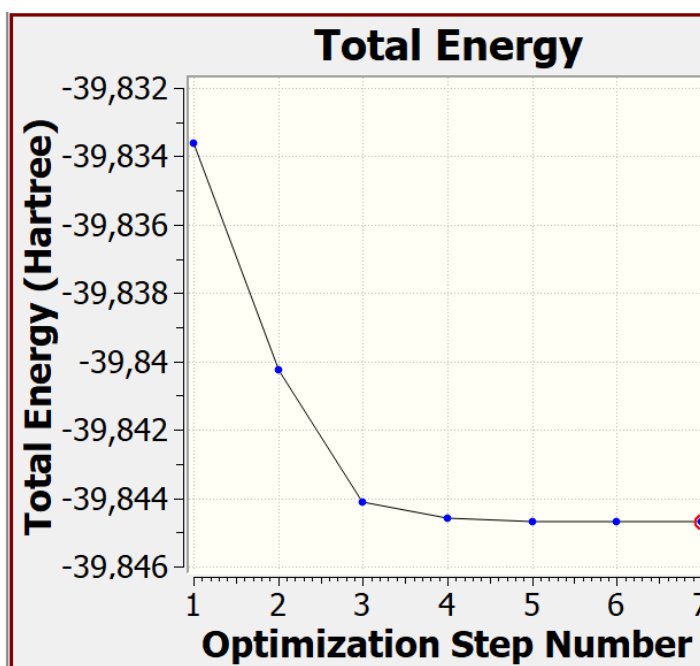


Рисунок 4.11 – Оптимизация радикала CH_3

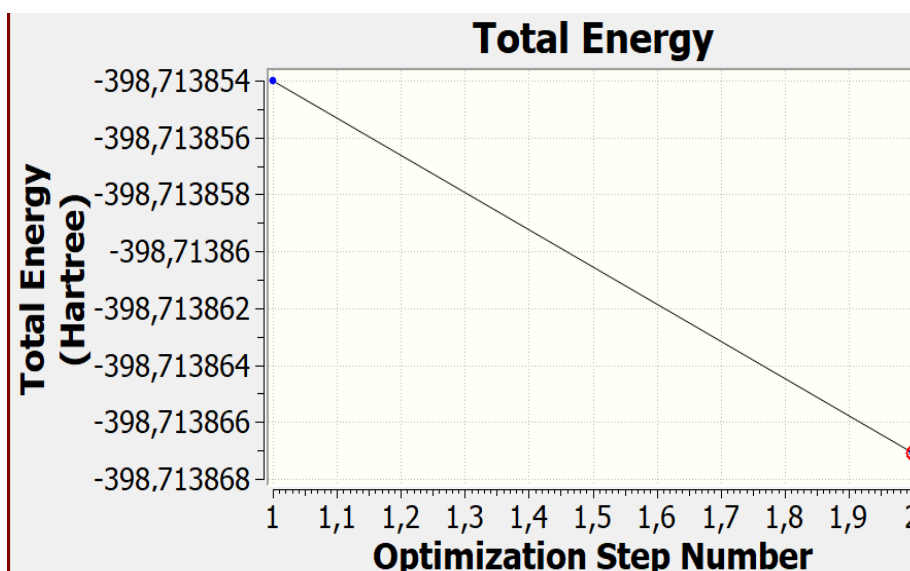


Рисунок 4.12 – Оптимизация радикала SH

Далее были рассчитаны энергии молекулы основного состояния и радикалов. Результаты расчетов представлены в таблице 4.4.

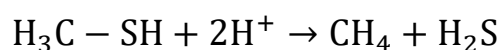
Таблица 4.4 – Энтальпия образования

Наименование	Полная энергия, E _h	Δ _r H ⁰ (R ₁ – R ₂), кДж/моль
CH ₃ SH	-398,714	306,77
CH ₃	-39,845	
SH	-438,675	

Таким образом в условиях сверхкритики для молекулы метантиола возможен такой путь реакции, энтальпия образования соответствующих радикалов при разрыве C-S связи которого представлен в таблице 4.4.

4.4 Протонирование метантиола

Основной и вероятный механизм протекания реакции при акватермолизе является протонирование [35]. Реакция протонирования метантиола следующая:



Данная реакция протекает в условиях суб- и сверхкритики в отличие от гомолитического разрыва. При протекании данной реакции появляется максимум на ППЭ, которое является в свою очередь переходным состоянием (TS). Данный механизм будет рассмотрено также на примере метантиола.

4.4.1 Оптимизация реагентов и продуктов

Оптимизация реагентов и продуктов, а также все остальные квантово-химические расчеты по реакции протонирования метантиола проводились методом DFT с использованием функционалов B3LYP в базисе dgTZVP.

Для поиска переходного состояния предварительно нужно оптимизировать структуры исходных веществ и продуктов реакции. Структуры с минимальной энергией реагентов и продуктов представлены на рисунках 4.13 и 4.14.

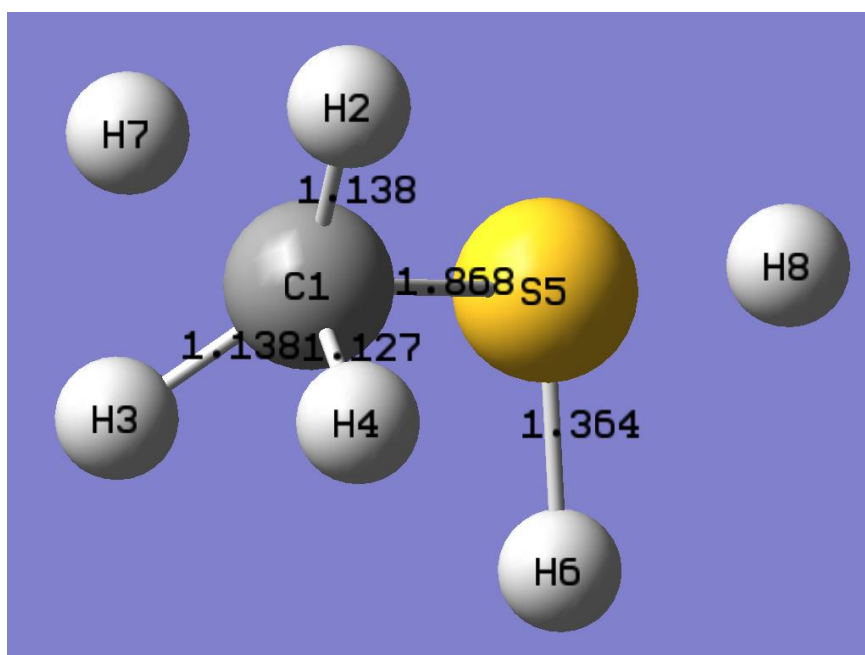


Рисунок 4.13 – Оптимизированная геометрия реагентов

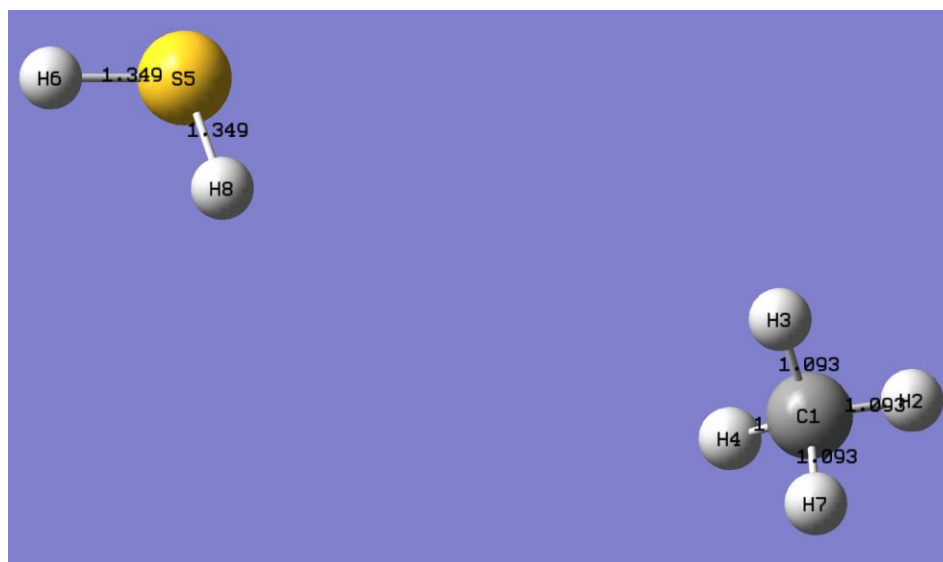


Рисунок 4.14 – Оптимизированная геометрия продуктов

Зависимость полной энергии реагентов и продуктов от количества итерации оптимизации представлены на рисунках 4.15 и 4.16.

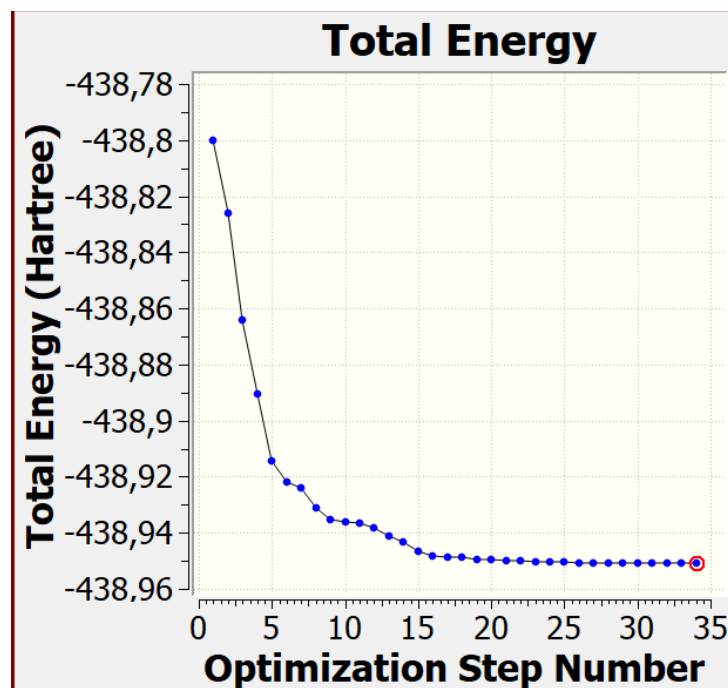


Рисунок 4.15 – Оптимизация реагентов

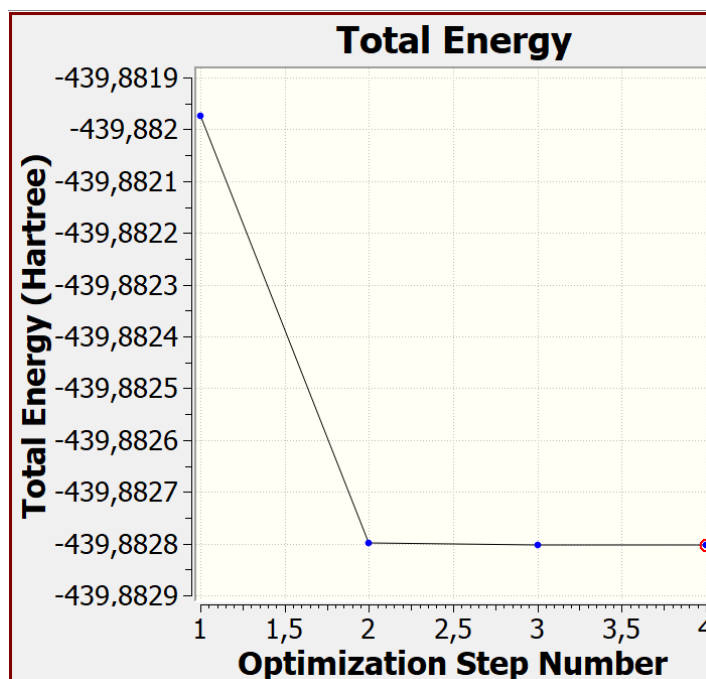


Рисунок 4.16 – Оптимизация продуктов

Таким образом были получены устойчивые структуры реагентов и продуктов. После этого можно искать переходное состояние. Количество итерации в оптимизации продуктов минимальна, так как предварительно была проведена поиск локального минимума более упрощенным базисом.

4.4.2 Сканирование ППЭ

Сканирование проводится для предположения структуры переходного состояния. В свою очередь данный расчет является грубым. Сканирование – расчет полной энергии на ППЭ при варьировании нескольких параметров. Переменной в исследуемой реакции будет длина связи C-S в молекуле метантиола, поскольку предполагается ее разрыв. С целью облегчить расчеты будут зафиксированы связи C-H и S-H, а протоны будут свободно перемещаться. Результат сканирования представлен на рисунке 4.17.

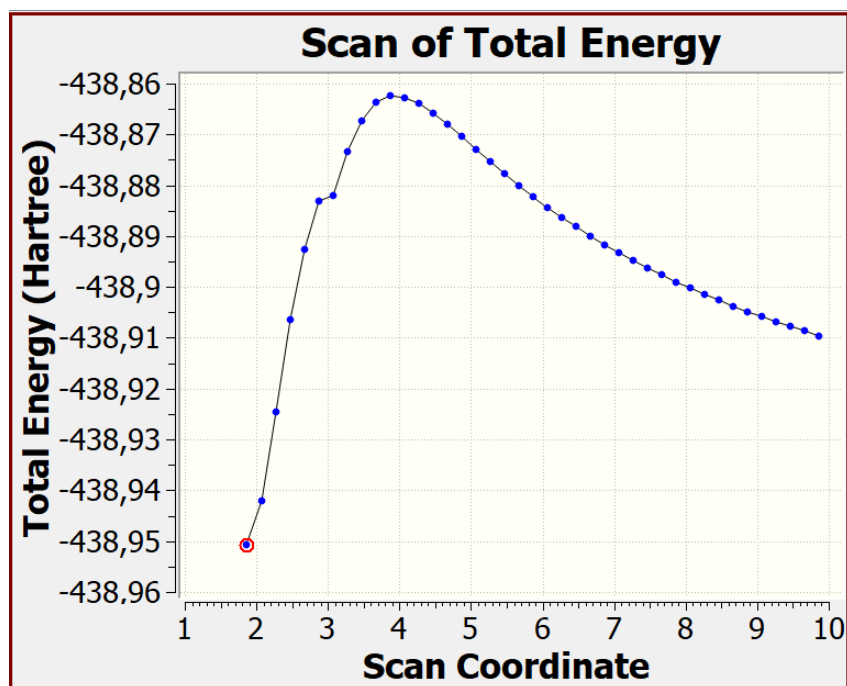


Рисунок 4.17 – Результат сканирования реакции протонирования метантиола

Результаты сканирования демонстрируют что на ППЭ существует максимум структура которой может соответствовать структуре переходного состояния. Геометрия, соответствующая максимуму на ППЭ представлена на рисунке 4.18.

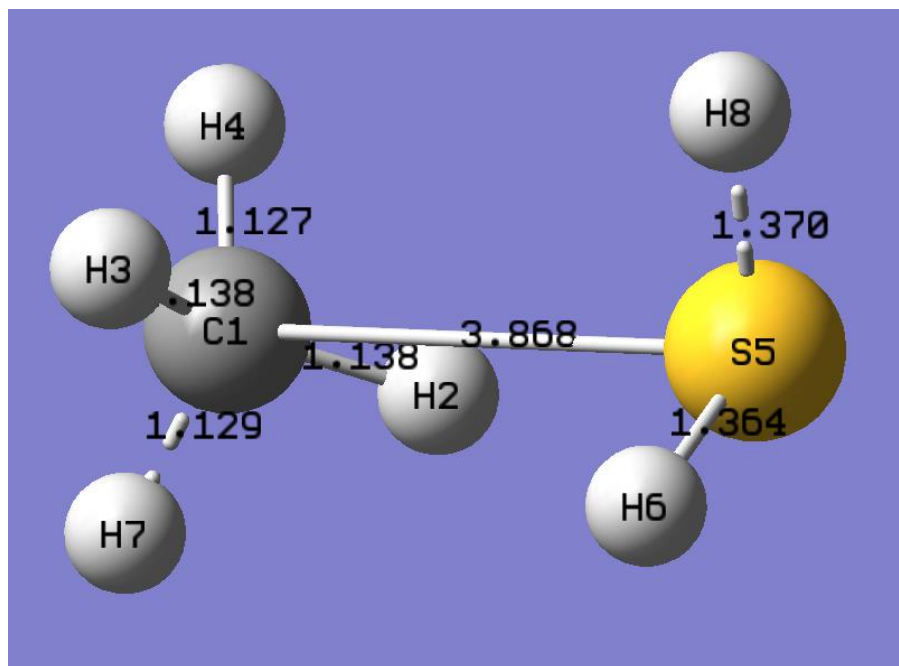


Рисунок 4.18 – Геометрия максимума на ППЭ

Из рисунка видно, что длина C-S удалена на 3,868 А, в то время как в локальном минимуме имеет значение 1,868 А. Также протоны расположены на расстоянии 1,129 и 1,370 А. Эту структуру можно использовать для расчета переходного состояния.

4.4.3 Расчет переходного состояния

Переходное состояние это структура, где какие-то связи ослаблены, а другие начинают образовываться. Оно является промежуточной стадией перед образованием продуктов. По результатам расчета была определена геометрия TS которая представлена на рисунке 4.19.

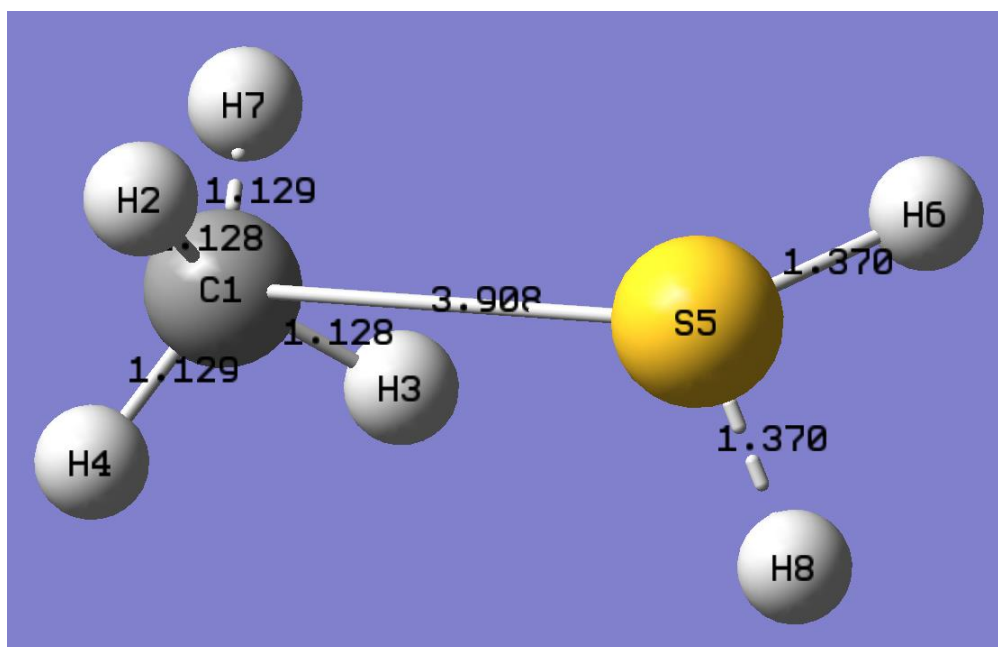


Рисунок 4.19 – Геометрия TS

Длина связи C-S составила 3,908 А. Однако, завершённый расчет TS не гарантирует соответствие данной структуры переходному состоянию. Одним из критериев соответствия данной геометрии активированному комплексу является наличие одной отрицательной частоты колебания. Результаты расчета частот представлена на рисунке 4.20.

	[^] Mode #	Frequency	Infrared
1	1	-133.33	1.6450
2	2	35.97	23.6677
3	3	98.82	1.7888
4	4	178.35	18.7150
5	5	280.51	16.8455
6	6	298.69	79.8381
7	7	589.33	255.6077
8	8	715.88	308.1489
9	9	1059.13	1092.2173
10	10	1163.55	1259.3905
11	11	1226.63	13.7200
12	12	1498.58	0.0046
13	13	2559.50	343.9248
14	14	2571.84	109.3424
15	15	2675.52	117.0511
16	16	2759.64	733.7600

Рисунок 4.20 – Частоты TS

По результатам видно наличие только одной отрицательной частоты, которая соответствует разрыву связи C-S. Расчет TS проводился в условиях акватермолиза при температуре 573 К и давлении 7000 кПа.

4.4.4 Проверка IRC

В предыдущей главе для активированного комплекса была определена одна отрицательная частота. Однако, это условие является необходимым, но не достаточным. Еще одним условием является спуск из TS в долину реагентов и продуктов. При этом должны получиться структуры похожие на исходные вещества и продукты. К тому же есть вероятность того, что реакция протекает с образованием нескольких TS и нужно определить локальный минимум перед следующим максимумом. Результат проведения процесса IRC представлена на рисунке 4.21.

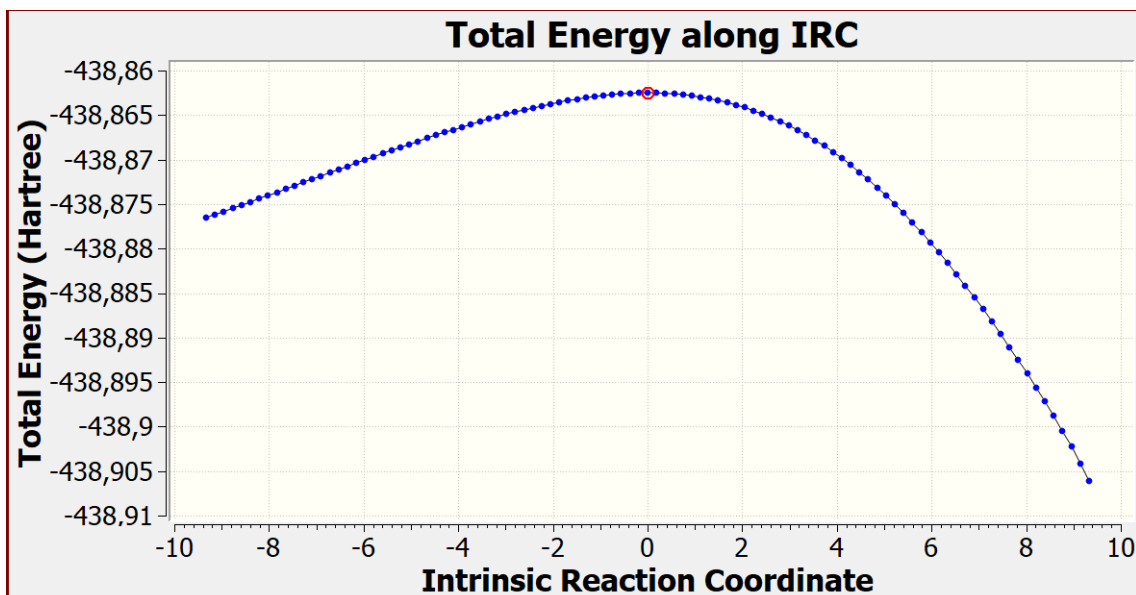


Рисунок 4.21 – Процесс IRC

Красной точкой в данном графике соответствует геометрия TS, а минимумам реагенты и продукты. Структура минимумов представлены на рисунках 4.22 и 4.23.

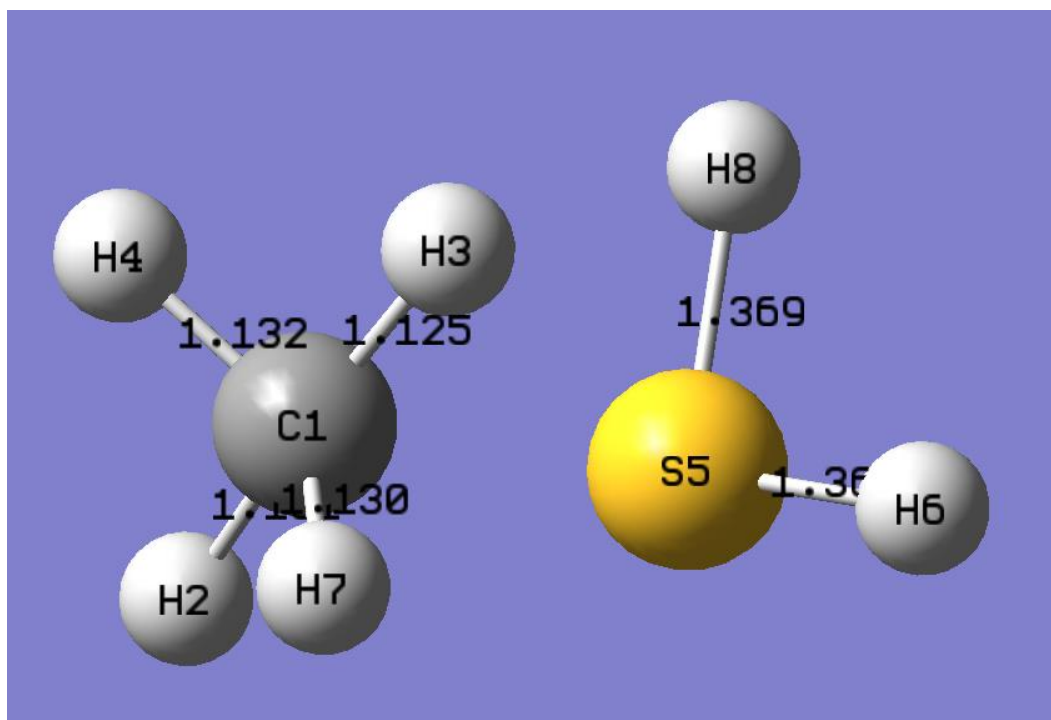


Рисунок 4.22 – Реагенты

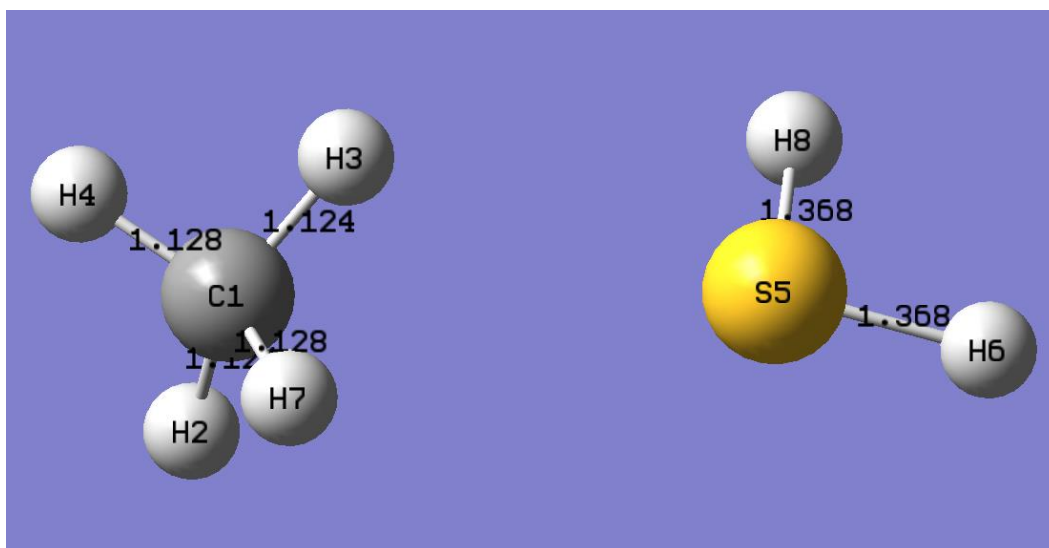


Рисунок 4.23 – Продукты

Длина связи C-S в реагентах составляет 2,4 А, в TS 3,9 А и в продуктах 5,4 А. Эти данные подтверждают правильность определения структуры TS и наличие только одного максимума.

4.4.5 Расчет энергии активации и константы скорости

При проведении расчета TS вторые производные тоже рассчитываются. Следовательно, требуется выполнение расчетов частот для реагентов. Выходной файл содержит термодинамические функции (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Термодинамические функции

Структура	ΔH , хартри	ΔG , хартри	ΔS , кал/(моль*К)
TS	-438,79224	-438,867944	82,906
Реагенты (R ₁)	-438,875648	-438,939317	69,725

Энтальпия активации и свободная энергия Гиббса:

$$\begin{aligned} \Delta H^\ddagger &= \Delta H(\text{TS}) - \Delta H(\text{R}_1) = -438,79224 - (-438,875648) = 0,083 \text{ хартри} \\ &= 218,9 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger &= \Delta G(\text{TS}) - \Delta G(\text{R}_1) = -438,867944 - (-438,939317) = 0,071 \text{ хартри} \\ &= 187,4 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Энергия активации:

$$E_a = \Delta H^\ddagger + nRT = 218,9 + 2 \cdot 0,00831 \cdot 573 = 228,51 \text{ кДж/моль}$$

Константа скорости:

$$k_t = \frac{K_b T}{h} e^{\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 573}{6,62 \cdot 10^{-34}} e^{\left(-\frac{187,4}{0,00831 \cdot 573}\right)} = 9,68 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$$

Все вышеперечисленные расчеты были выполнены в условиях акватермолиза при температуре 573 К. При расчете вторых производных учитывалось давление 7000 кПа.

4.5 Проектирование полупромышленного реактора обессеривания дизельного топлива в среде UNISIM DESIGN

Дизельное топливо с исходным содержанием сернистых соединений смешивается с водой, оксидом углерода и поступает в реактор акватермолиза. Расход дизельного топлива составляет 25 т/ч. Поток СО необходим для интенсификации образования водорода. Сверху реактора выходит газовый продукт, а снизу жидкий продукт. Поток жидкого продукта смешивается и охлаждается до 100 °С в холодильнике и сбрасывает давление до атмосферного. При полученных параметрах смесь направляется в колонну. Сверху колонны выходят газовый продукт преимущественно H_2S и CO_2 . Снизу колонны выходит дизельное топливо (кубовый остаток) очищенная от кислых газов, охлаждается в холодильнике до 60 °С. На рисунке 4.24 представлена схема реактора обессеривания дизельного топлива.

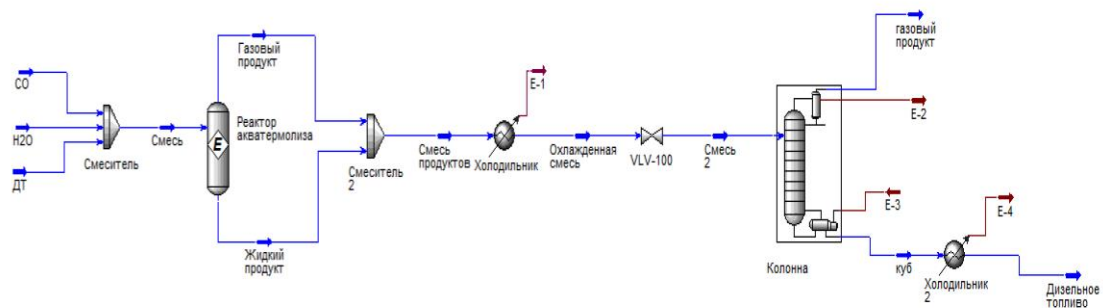
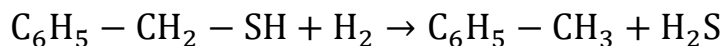
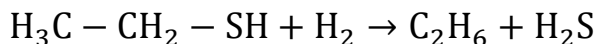
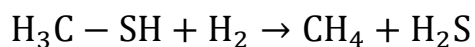
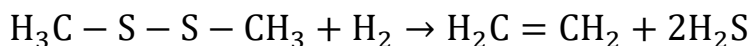
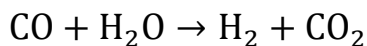


Рисунок 4.24 – Технологическая схема акватермолиза ДТ

В реакторе протекают следующие необратимые реакции:



В моделирующей программе в качестве типа реакций был выбран – равновесная реакция, после чего для каждого компонента были заданы стехиометрические коэффициенты. Затем к заданной реакции был привязан ранее заданный термодинамический пакет.

4.5.1 Варьирование параметров потоков

Первоначально была проварьирована температура процесса в диапазоне от 100 до 600 °C с шагом в 20 °C. Эффективность процесса оценивалась по конверсии сероводорода, как основного продукта протекающих реакций. Результаты варьирования представлены на рисунке 4.25.

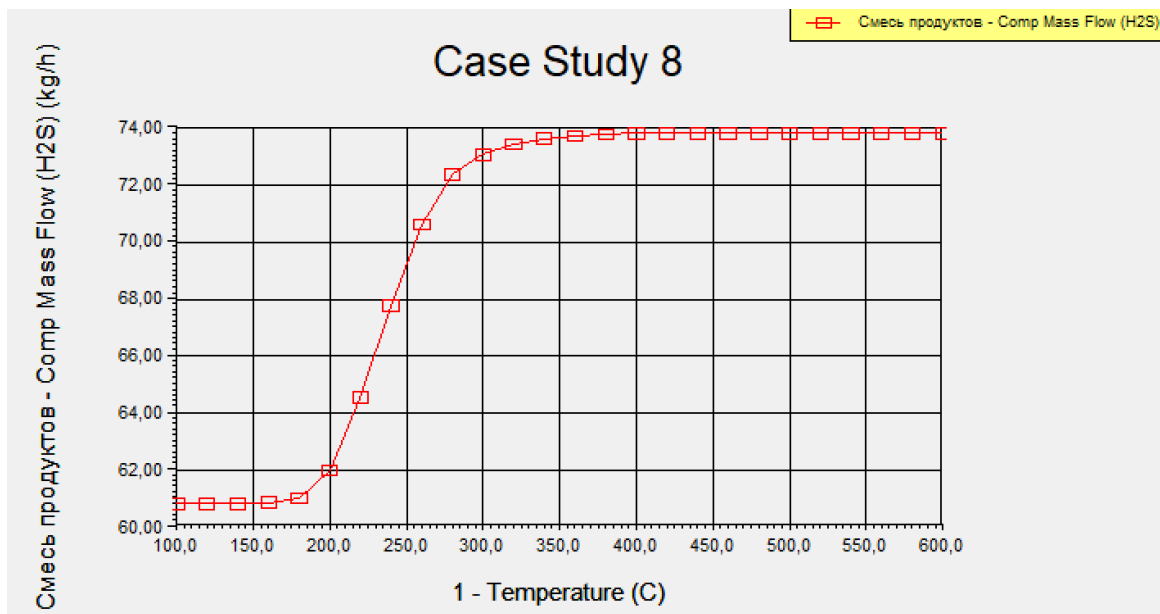


Рисунок 4.25 – Варьирование температуры процесса

По графику видно, что с увеличением температуры увеличивается конверсия сероводорода. Результаты варьирования соответствуют температурному диапазону деструкции сераорганических соединений в условиях аквагермолиза. Далее было проварьировано давление в реакторе (рисунок 4.26).

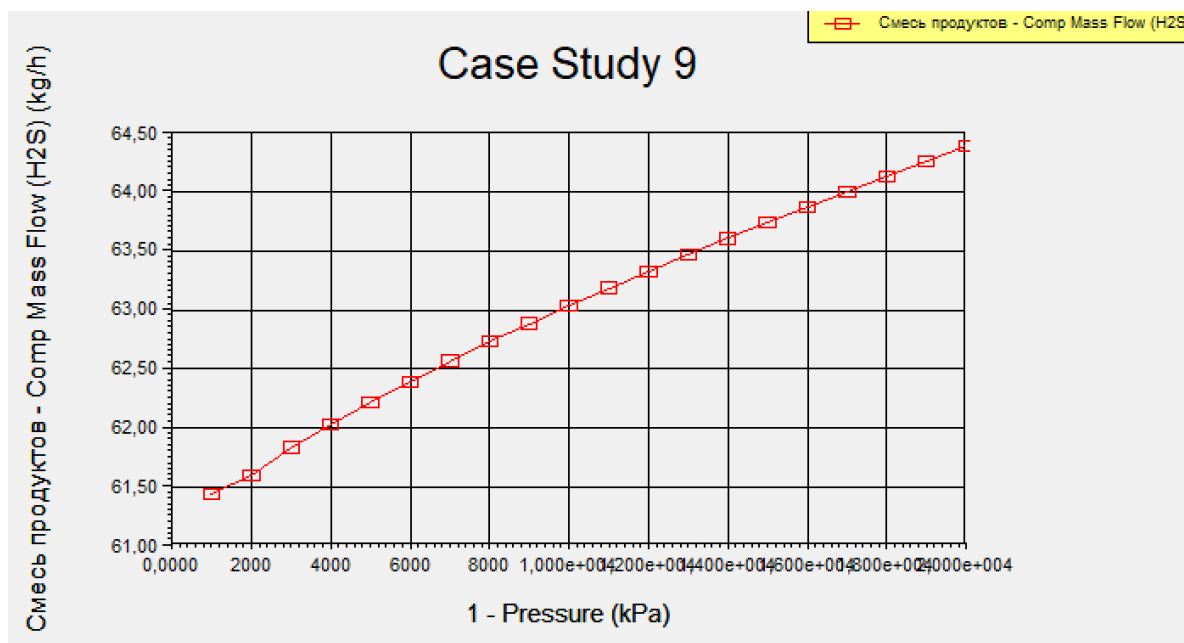


Рисунок 4.26 – Варьирование давления процесса

С увеличением давления возрастает выход сероводорода. Это очередной раз подтверждает, что для обессеривания аквагермолизом требуется высокие давления. Следующим этапом было варьирование расхода воды и СО. Результаты оптимальных параметров процесса и параметры при которой конверсия H₂S максимальна представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Результаты оптимальных параметров процесса

Параметры	Диапазон варьирования	Максимальная конверсия H ₂ S/ Оптимальные параметры
Массовый расход, кг/ч: оксид углерода	50-200	190 / 80
вода	50-200	160 / 50
Давление, кПа	1000-20000	20000 / 7000
Температура, °С	100-600	600 / 300

Для получения оптимальных параметров при повышении эффективности и экономичности процесса ступенчато понижались температура, давление и расходы. На каждом этапе контролировалось остаточное содержание серы в ДТ, массовая доля которой рассчитывалась по формуле:

$$X_S = \frac{10^6 \cdot \sum_i \frac{M_S}{M_i} \cdot Q_i}{Q_{ДТ}} \quad (4.1)$$

где M – молярная масса, кг/кмоль;

Q – массовый расход, кг/ч.

4.5.2 Расчет вспомогательного оборудования

Массовые расходы входного и выходного потока в реактор представлены на рисунках 4.27 и 4.28.

Worksheet		Mass Flows	
Conditions	CO		80,000
Properties	H2O		50,000
Composition	CO2		0,00000
K Value	diMdiSulphid		36,018
User Variables	Hydrogen		0,00000
Notes	H2S		0,00000
Cost Parameters	M-Mercaptan		74,519
	Methane		0,00000
	E-Mercaptan		24,840
	Ethane		0,00000
	BZIMercaptan		24,840
	Toluene		0,00000
	NBP[0]110*		426,80
	NBP[0]124*		494,52
	NBP[0]138*		571,20
	NBP[0]152*		697,45
	NBP[0]167*		1303,7
	NBP[0]179*		1364,3
	NBP[0]194*		949,24
	NBP[0]208*		905,91
	NBP[0]223*		1295,9
	NBP[0]236*		1854,5
	NBP[0]250*		2012,5
	NBP[0]264*		1490,1
	NBP[0]278*		1453,4
	NBP[0]292*		1683,4
	NBP[0]306*		1858,8
	NBP[0]323*		6478,0
	Ethylene		0,00000

Рисунок 4.27 – Массовые расходы входящего потока

Worksheet	Mass Flows
CO	3,2225
H2O	0,62087
CO2	120,63
diMdiSulphid	1,5782e-004
Hydrogen	0,42301
H2S	99,281
M-Mercaptan	2,5669e-005
Methane	24,851
E-Mercaptan	5,1203e-005
Ethane	12,021
BZIMercaptan	8,0908e-006
Toluene	18,427
NBP[0]110*	426,80
NBP[0]124*	494,52
NBP[0]138*	571,20
NBP[0]152*	697,45
NBP[0]167*	1303,7
NBP[0]179*	1364,3
NBP[0]194*	949,24
NBP[0]208*	905,91
NBP[0]223*	1295,9
NBP[0]236*	1854,5
NBP[0]250*	2012,5
NBP[0]264*	1490,1
NBP[0]278*	1453,4
NBP[0]292*	1683,4
NBP[0]306*	1858,8
NBP[0]323*	6478,0
Ethylene	10,726

Рисунок 4.28 – Массовые расходы выходящего потока

Для очистки дизельного топлива от побочных продуктов реакций акватермолиза использовалась колонна. Параметры колонны представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Параметры работы колонны

Параметр	Значение
Температура сырьевого потока, °С	100
Давление сырьевого потока, кПа	101,325
Расход сырьевого потока, кг/ч	25129,98
Температура в конденсаторе, °С	40
Температура в ребойлере, °С	227
Давление в конденсаторе, кПа	101,325
Давление в ребойлере, кПа	200
Тип колонны	тарельчатая
Количество тарелок, шт.	10

Массовые расходы газового и кубового продукта представлены на рисунках 4.29 и 4.30.

Worksheet		Mass Flows
CO		3,2225
H2O		1,8092e-002
CO2		120,63
diMdiSulphid		4,4833e-006
Hydrogen		0,42301
H2S		99,280
M-Mercaptan		1,6715e-005
Methane		24,851
E-Mercaptan		1,8283e-005
Ethane		12,021
BZIMercaptan		1,5847e-011
Toluene		0,44645
NBP[0]110*		12,418
NBP[0]124*		9,2936
NBP[0]138*		6,5936
NBP[0]152*		4,0221
NBP[0]167*		1,7664
NBP[0]179*		0,22734
NBP[0]194*		8,2487e-003
NBP[0]208*		3,6277e-004
NBP[0]223*		1,7632e-005
NBP[0]236*		1,1572e-006
NBP[0]250*		5,3812e-008
NBP[0]264*		1,4167e-009
NBP[0]278*		3,9288e-011
NBP[0]292*		1,3308e-012
NBP[0]306*		4,0049e-014
NBP[0]323*		1,5302e-015
Ethylene		10,726
DEAmine		0,00000
Total		305,94812 kg/h

Рисунок 4.29 – Массовые расходы газового продукта

Worksheet		Mass Flows
CO		3,2262e-011
H2O		0,60278
CO2		3,4037e-006
diMdiSulphid		1,5334e-004
Hydrogen		5,8487e-013
H2S		7,9889e-004
M-Mercaptan		8,9537e-006
Methane		6,2549e-008
E-Mercaptan		3,2921e-005
Ethane		3,4290e-005
BZIMercaptan		8,0909e-006
Toluene		17,981
NBP[0]110*		414,39
NBP[0]124*		485,23
NBP[0]138*		564,61
NBP[0]152*		693,43
NBP[0]167*		1302,0
NBP[0]179*		1364,1
NBP[0]194*		949,23
NBP[0]208*		905,91
NBP[0]223*		1295,9
NBP[0]236*		1854,5
NBP[0]250*		2012,5
NBP[0]264*		1490,1
NBP[0]278*		1453,4
NBP[0]292*		1683,4
NBP[0]306*		1858,8
NBP[0]323*		6478,0
Ethylene		1,0170e-005
Total		24824,03847 kg/h

Рисунок 4.30 – Массовые расходы кубового продукта

Массовая доля остаточной серы по формуле 4.1:

$$X_S = \frac{10^6 \cdot \left(\frac{32}{34} \cdot 7,98 \cdot 10^{-4} + \frac{64}{94} \cdot 1,53 \cdot 10^{-4} + \frac{32}{48} \cdot 8,95 \cdot 10^{-6} \right)}{24824} + \frac{10^6 \cdot \left(\frac{32}{62} \cdot 3,29 \cdot 10^{-5} + \frac{32}{124} \cdot 8,09 \cdot 10^{-6} \right)}{24824} = 0,035 \text{ ppm}$$

Результат расчета указывает на соответствие дизельного топлива стандарту Евро-5 по содержанию серы (не более 10 ppm). Материальный баланс технологии обессеривания дизельного топлива акватермолизом представлена в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Материальный баланс

Приход		Расход	
Поток	кг/ч	Поток	кг/ч
ДТ	25000	Газовый продукт	305,9
СО	80	Дизельное топливо	24824
Н ₂ О	50		
Итого:	25130	Итого:	25129,9

Потери составляют 0,1 кг/ч что является не существенным. Тепловой баланс представлен технологической схемы представлен в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Тепловой баланс

Приход		Расход	
Поток	МДж/ч	Поток	МДж/ч
Ребойлер колонны	7813	Холодильник	13380
		Холодильник 2	9899
		Конденсатор колонны	30,83
Итого:	7813	Итого:	23309,83

Для охлаждения смеси продуктов реактора требуется 13380 МДж/ч, однако, это тепло можно направить на нагрев ребойлера колонны, для которой требуется 7813 кДж/ч используя рекуперативный теплообменник.

Газовый продукт преимущественно состоит из Н₂S и СО₂ и ее расход составляет 203,9 нм³/ч. Распространенным методом утилизации Н₂S является метод Клауса. Однако, данный метод окупается при расходе более 500 м³/ч кислого газа [39]. К технологиям очистки от сероводорода небольших объемов являются физические методы такие как плазмохимические и фотохимические [39].

5 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

В настоящее время перспективность научного исследования определяется не столько масштабом открытия, оценить которое на первых этапах жизненного цикла высокотехнологического и ресурсоэффективного продукта бывает достаточно трудно, сколько коммерческой ценностью разработки. Оценка коммерческой ценности разработки является необходимым условием при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов.

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является определение перспективности и успешности научно-технического исследования, 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.

На сегодняшний день требования к дизельному топливу постоянно ужесточаются. Это связано с повышением качества, продуктивности работы двигателей и сохранением экологии. Одним из основных соединений, оказывающих негативное влияние на окружающую среду, являются сернистые соединения. Они вызывают коррозию металлических частей, отравляют катализаторы в процессе облагораживания топлива, вызывают

раздражение слизистых оболочек дыхательных путей и образование кислотных дождей.

Акватермолиз является одним из перспективных методов облагораживания тяжёлого нефтяного сырья и обессеривания нефти и нефтепродуктов. Акватермолиз приобретает все большую популярность из-за своей превосходной способности превращать тяжелую нефть в ценное, чистое углеводородное сырье путем подавления образования кокса и удаления гетероатомных соединений.

5.1 Предпроектный анализ

5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

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

Продукт: дизельное топливо с содержанием серы 10 ppm.

Целевой рынок: промышленные предприятия нефтеперерабатывающей отрасли.

По результатам проведения сегментирования рынка были определены основные сегменты, а также выбраны наиболее благоприятные сегменты (таблица 5.1). Фирма А – это акватермолиз, фирма Б – гидроочистка, фирма В – озонирование.

С помощью карты сегментирования можно наглядно убедиться в том, что для наиболее высокой конверсии серы эффективно использование новой технологии, основанной на процессе акватермолиза.

Таблица 5.1 – Сегментирование рынка

		Вид услуг		
		Удаление серыне менее 10 ppm	Экологическая безопасность НПЗ	Подавление образования кокса
Размер компании	Крупные			
	Средние			
	Мелкие			

Фирма А Фирма Б Фирма В

5.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

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. Критерии оценки подбираются, исходя из выбранных объектов сравнения с учетом их технических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации. В таблице 5.2 приведена оценка конкурентов, где Ф – процесс акватермолиза, к1 – процесс окислительного обессеривания, к2 – процесс гидроочистки.

Таблица 5.2 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Повышение эффективности производства	0,10	10	9	9	1	0,9	0,9
2. Подбор оптимального режима процесса	0,10	9	9	9	0,9	0,9	0,9
3. Надежность	0,16	10	10	10	1,6	1,6	1,6
4. Простота эксплуатации	0,08	8	9	8	0,64	0,72	0,64
5. Энергоэкономичность	0,11	9	9	9	0,99	0,99	0,99
6. Безопасность	0,10	9	9	9	0,9	0,9	0,9
7. Глубина очистки	0,15	10	8	10	1,5	1,2	1,5
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Цена	0,12	10	10	8	1,2	1,2	0,96
2. Уровень проникновения на рынок	0,08	8	8	10	0,64	0,64	0,8
Итого	1	83	81	82	9,37	9,05	9,19

Критерии оценки подбираются, исходя из выбранных объектов сравнения с учетом их технических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации.

Вес показателей в сумме должны составлять 1. Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 10 – наиболее сильная.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

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

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

Основываясь на проведенном анализе конкурентов, можно сказать, что проект превосходит конкурентные исследования, что связано с технологическими параметрами процесса, производительностью, а также скоростью разрабатываемого проекта. Однако уязвимость разрабатываемого проекта в том, что требуется больше времени на его выполнение, а также отсутствие аналогов на рынке.

5.1.3 Диаграмма Исикавы

Диаграмма причины-следствия Исикавы (Cause-and-Effect-Diagram) – это графический метод анализа и формирования причинно-следственных связей, инструментальное средство для систематического определения причин проблемы и последующего графического представления.

Область применения диаграммы:

- Выявление причин возникновения проблемы;
- Анализ и структурирование процессов на предприятии;
- Оценка причинно-следственных связей.

Общий вид диаграммы Исикавы представлен на рисунке 5.1.

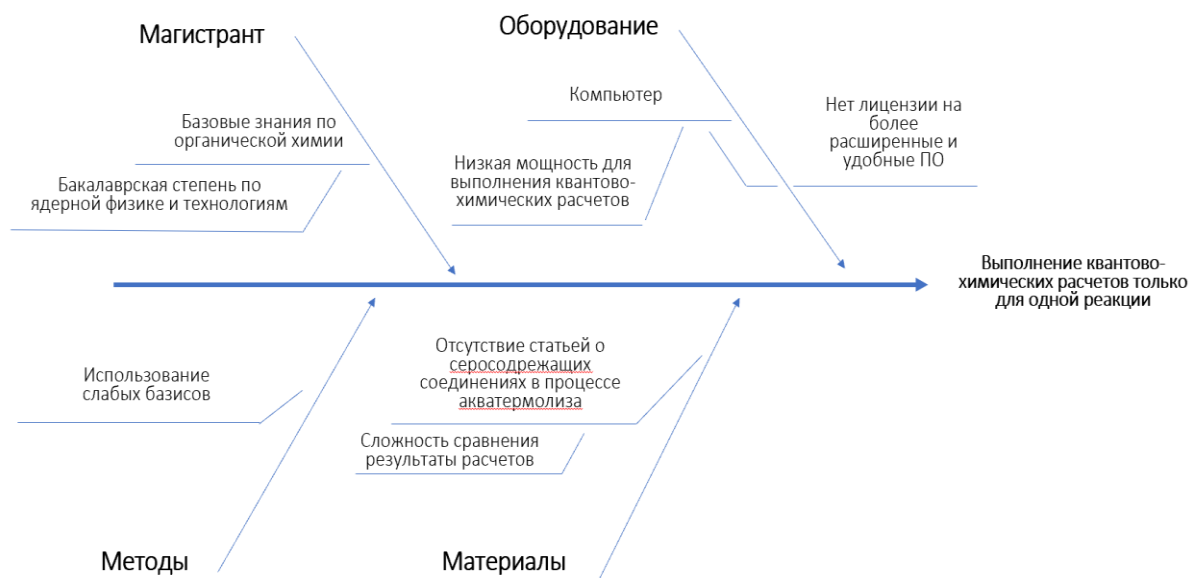


Рисунок 5.1 – Диаграмма Исикавы

5.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла ни находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения). Для этого заполнена специальную форму, содержащая показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта (таблица 5.3).

При проведении анализа по таблице, по каждому показателю ставится оценка по пятибалльной шкале. При оценке степени проработанности научного проекта 1 балл означает не проработанность проекта, 2 балла – слабую проработанность, 3 балла – выполнено, но в качестве не уверен, 4 балла – выполнено качественно, 5 баллов – имеется положительное заключение независимого эксперта. Для оценки уровня имеющихся знаний у разработчика система баллов принимает следующий вид: 1 означает не знаком или мало знаю, 2 – в объеме теоретических знаний, 3 – знаю теорию и практические примеры применения, 4 – знаю теорию и самостоятельно выполняю, 5 – знаю теорию, выполняю и могу консультировать.

Таблица 5.3 – Оценка степени готовности проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	5	5
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	3	3
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	4
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	3
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	5	5
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	5	5
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	2
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	2
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	4	4
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	5	5
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	4	3
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	5	3
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	5	4
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	4	4
	Итого баллов:	58	53

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

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i \quad (5.2)$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

Значение $B_{\text{сум}}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. В итоге получилось, что разработка является перспективной, а уровень имеющихся знаний у разработчика выше среднего.

По результатам оценки выделяются слабые стороны исследования, дальнейшего улучшения необходимо провести маркетинговые исследования рынков сбыта, разработать бизнес-план коммерциализации научной разработки проработать вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок.

5.1.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Для коммерциализации результатов, проведенного исследования будут использоваться следующие методы: инжиниринг и передача интеллектуальной собственности.

Инжиниринг будет предполагать предоставление на основе договора инжиниринга одной стороной, именуемой консультантом, другой стороне, именуемой заказчиком, комплекса или отдельных видов инженерно-технических услуг, связанных с проектированием, строительством и вводом объекта в эксплуатацию, с разработкой новых технологических процессов на предприятии заказчика.

Передача интеллектуальной собственности будет производиться в уставной капитал предприятия или государства.

Данные методы коммерциализации будут наиболее продуктивными в отношении данного проекта.

5.2 Инициация проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта (таблица 5.4).

Таблица 5.4 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
НИ ТПУ	Выпуск высококвалифицированных специалистов
Департамент природных ресурсов и охраны окружающей среды	Получение исследования нового перспективного способа для облагораживания дизельного топлива

В таблице 5.5 представлена иерархия целей проекта и критерии достижения целей.

Таблица 5.5 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Изучение механизма и кинетики реакций серосодержащих соединений в процессе акватермолиза и разработка технологической схемы реактора акватермолиза
Ожидаемые результаты проекта:	Получить дизельное топливо с конечным содержанием серы не более 10 ppm
Критерии приемки результата проекта:	Соответствие содержание серы в дизельном топливе стандарту Евро-5
Требования к результату проекта:	Требования:
	Составление технического задания
	Изучение литературы, подготовка литературного обзора, теоретической части работы
	Выбор направления исследования

Продолжение таблицы 5.5

Требования к результату проекта:	Выбор ПО для выполнения расчетов
	Выбор метода для проведения расчетов
	Выбор подходящих функционалов и базисов для проведения квантово-химических расчетов
	Оптимизация структуры серосодержащих соединений в ПО
	Поиск переходного состояния
	Выполнение расчетов по определению энергии активации переходного состояния
	Выполнение расчетов по определению константы скорости
	Верификация полученных результатов путем расчета энергии связи и сравнения с экспериментальными данными
	Получение погрешности в пределах 5 %
	Проектирование технологической схемы в ПО
	Получение дизельного топлива конечным содержанием серы не более 10 ppm
	Обсуждение результатов и выводов по работе
	Подготовка практической части работы

5.3 Планирование управления научно-техническим проектом

Группа процессов планирования состоит из процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей.

План управления научным проектом должен включать в себя следующие элементы:

- иерархическая структура работ проекта;
- контрольные события проекта;
- план проекта;
- бюджет научного исследования.

5.3.1 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта (рисунок 5.2).

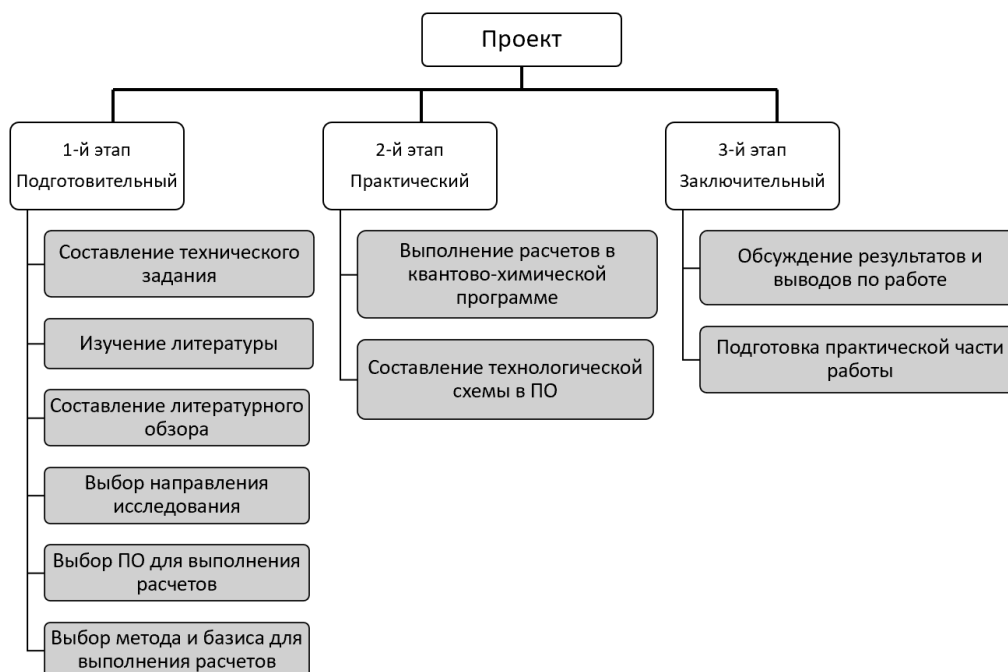


Рисунок 5.2 – Иерархическая структура работ

5.3.2 План проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта.

Линейный график представляется в виде таблицы 5.6.

Таблица 5.6 – Календарный план проекта

Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
Составление технического задания	7	01.09.21	07.09.21	Самборская М.А.
Изучение литературы	115	08.09.21	31.12.21	Айдаров С.Б.

Продолжение таблицы 5.6

Составление литературного обзора	31	01.01.22	31.01.22	Айдаров С.Б.
Выбор направления исследования	10	01.02.22	10.02.22	Айдаров С.Б., Самборская М.А.
Выбор ПО для выполнения расчетов	10	11.12.22	20.12.22	Айдаров С.Б.
Выбор метода и базиса для выполнения расчетов	7	21.12.22	28.02.22	Айдаров С.Б.
Выполнение расчетов в квантово-химической программе	184	01.03.22	31.08.22	Айдаров С.Б.
Составление технологической схемы в ПО	122	01.09.22	31.12.22	Айдаров С.Б.
Обсуждение результатов и выводов по работе	31	01.01.23	31.01.23	Айдаров С.Б., Самборская М.А.
Подготовка практической части работы	120	01.02.23	31.05.23	Айдаров С.Б.
Итого:	637			

Календарный план график представлен на рисунке 5.3.

Вид работ	Исполнители	кол.	Продолжительность выполнения работ																																			
			1 курс																		2 курс																	
			Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май															
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Составление технического задания	Руководитель	7																																				
Изучение литературы	Магистрант	115																																				
Составление литературного обзора	Магистрант	31																																				
Выбор направления исследования	Руководитель и магистрант	10																																				
Выбор ПО для выполнения расчетов	Магистрант	10																																				
Выбор метода и базиса для выполнения расчетов	Магистрант	7																																				
Выполнение расчетов в квантово-химической программе	Магистрант	184																																				
Составление технологической схемы в ПО	Магистрант	122																																				
Обсуждение результатов и выводов по работе	Руководитель и магистрант	31																																				
Подготовка практической части работы	Магистрант	120																																				

Рисунок 5.3 – Календарный план график проведения НИОКР по теме

Самборская М.А.



Айдаров С.Б.



Айдаров С.Б.,
Самборская М.А.



5.4 Бюджет научного исследования

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме.

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3 – 5 % от цены). В эту же статью включаются затраты на оформление документации (канцелярские принадлежности, тиражирование материалов). Результаты по данной статье заносятся в таблицу 5.7.

Таблица 5.7 – Расчет затрат по статье «Сырье и материалы»

Наименование	Количество, шт	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Тетрадь	2	40,0	80,0
Ручка шариковая	3	31,0	93,0
Ластик	2	20,0	40,0
Печать	150	2,0	300,0
Брошюровка	1	457,0	457,0
Электроэнергия, (кВт*ч)	720	3,16	2275,20
Всего за материалы		2975,20	
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)			148,76
Итого по статье			3123,96

Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ. В данную статью включены все затраты, связанные с приобретением специального оборудования, необходимого для проведения работ по теме НИР (таблица 5.8).

Таблица 5.8 – Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, руб.	Общая стоимость оборудования, руб.
1	Компьютер (НР)	1	30000,0	30000,0
2	Программное обеспечение MicrosoftOffice	1	5990,0	5990,0
Итого, руб.:				35990

Амортизационные отчисления для компьютера:

$$\frac{30000 \text{ руб.} \cdot 0,1}{10 \text{ лет}} \cdot 2 = 600 \text{ руб.}$$

Расчет основной заработной платы. 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 оплаты труда:

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

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

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

Основная заработная плата руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

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

где $T_{\text{раб}}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}} \quad (5.5)$$

где $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя; при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, рабочих дней (таблица 5.9).

Таблица 5.9 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	44	48
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
- отпуск	56	28
- невыходы по болезни	14	14
Действительный годовой фонд рабочего времени	237	261

При расчете заработной платы научно-производственного и прочего персонала проекта учитывались месячные должностные оклады работников, которые рассчитывались по формуле:

$$Z_M = Z_6 \cdot (k_{пр} + k_d) \cdot k_p \quad (5.6)$$

где Z_6 – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равный 1,2;

k_d – коэффициент доплат и надбавок, равный 0;

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

$Z_6 = 39300$ руб. – месячный оклад руководителя.

$Z_6 = 26200$ руб. – месячный оклад студента в роли инженера.

$$Z_{MR} = Z_6 \cdot (k_{пр} + k_d) \cdot k_p = 39300 \cdot (1,2 + 0) \cdot 1,3 = 61308 \text{ руб.}$$

$$Z_{MI} = Z_6 \cdot (k_{пр} + k_d) \cdot k_p = 26200 \cdot (1,2 + 0) \cdot 1,3 = 40872 \text{ руб.}$$

$$Z_{ДНР} = \frac{Z_M \cdot M}{F_d} = \frac{61308 \cdot 10,4}{237} = 2690,30 \text{ руб.}$$

$$Z_{ДНИ} = \frac{Z_M \cdot M}{F_d} = \frac{40872 \cdot 11,2}{261} = 1753,89 \text{ руб.}$$

$$Z_{ОСНР} = Z_{ДН} \cdot T_{раб} = 2690,30 \cdot 637 = 1713721,10 \text{ руб.}$$

$$Z_{ОСНИ} = Z_{ДН} \cdot T_{раб} = 1753,89 \cdot 637 = 1117227,93 \text{ руб.}$$

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	Z_6 , руб.	$k_{пр}$	k_d	k_p	Z_M , руб.	$Z_{дн}$, руб.	T_r , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	39300	1,2	0	1,3	61308	2690,3	637	1713721,10
Инженер	26200	1,2	0	1,3	40872	1753,8	637	1117227,93

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала. В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{\text{доп}} = Z_{\text{осн}} \cdot k_{\text{доп}} \quad (5.7)$$

где $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

$Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

$$Z_{\text{допР}} = Z_{\text{осн}} \cdot k_{\text{доп}} = 1713721,10 \cdot 0,12 = 205646,52 \text{ руб.}$$

$$Z_{\text{допИ}} = Z_{\text{осн}} \cdot k_{\text{доп}} = 1117227,93 \cdot 0,12 = 134067,35 \text{ руб.}$$

В таблице 5.11 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 5.11 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Инженер
Основная зарплата	1713721,10	1117227,93
Дополнительная зарплата	205646,52	134067,35
Итого по статье $C_{\text{зп}}$	1919367,62	1251295,28

Отчисления на социальные нужды. Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

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

где $k_{\text{внеб.}}$ – коэффициент отчисления на уплату во внебюджетные фонды, равный 0,3.

Отчисления на социальные нужды составляют:

$$C_{\text{внеб.Р}} = k_{\text{внеб.}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) = 0,3 \cdot 1919367,62 = 575810,28 \text{ руб.}$$

$$C_{\text{внеб.И}} = k_{\text{внеб.}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) = 0,3 \cdot 1251295,28 = 375388,58 \text{ руб.}$$

$$C_{\text{внеб.}} = C_{\text{внеб.Р}} + C_{\text{внеб.И}} = 951198,86 \text{ руб.}$$

Накладные расходы. Расчет накладных расходов провели по следующей формуле:

$$C_{\text{наклР}} = k_{\text{накл}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}) \quad (5.9)$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов принят 0,16.

$$C_{\text{наклР}} = k_{\text{накл}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}) = 0,16 \cdot 1919367,62 = 307098,81 \text{ руб.}$$

$$C_{\text{наклИ}} = k_{\text{накл}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}) = 0,16 \cdot 1251295,28 = 200207,24 \text{ руб.}$$

$$C_{\text{накл}} = C_{\text{наклР}} + C_{\text{наклИ}} = 307098,81 + 200207,24 = 507306,05 \text{ руб.}$$

Затраты проекта приведены в таблице 5.12.

Таблица 5.12 – Затраты научно-исследовательской работы

Вид исследования	Затраты по статьям									
	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Научные и производственные командировки	Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями	Прочие прямые расходы	Накладные расходы	Итого плановая себестоимость
Данное исследование	3123,96	36590	2830949,03	339713,87	951198,86	-	-	-	507306,05	4668881,77
Аналог	1211,28	55990	3479770,80	417572,49	1169202,99	-	126560	-	623574,92	5873882,48

5.5 Оценка сравнительной эффективности исследования

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

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

Интегральный финансовый показатель разработки определяется по следующей формуле:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} \quad (5.10)$$

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

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

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить по следующей формуле:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i \quad (5.11)$$

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

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

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

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в форме таблицы 5.13.

Таблица 5.13 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,1	5	5	3
2. Удобств эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	4	5	4
3. Безопасность	0,15	5	4	3
4. Энергосбережение	0,25	4	3	3
5. Надежность	0,20	5	5	5
6. Материалоемкость	0,15	5	4	4
ИТОГО	1	4,6	4,2	3,7

$$I_m^p = 5 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,20 + 5 \cdot 0,15 = 4,6$$

$$I_1^A = 5 \cdot 0,1 + 5 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 3 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,20 = 4,2$$

$$I_2^A = 3 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,15 + 3 \cdot 0,15 + 3 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,20 = 3,6$$

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

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p} = \frac{4,6}{0,79} = 5,82$$

$$I_{финр}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_\phi^a} = \frac{4,2}{1} = 4,2$$

$$I_{финр}^{a2} = \frac{I_m^{a2}}{I_\phi^a} = \frac{3,7}{0,89} = 4,15$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность проекта определяется по формуле:

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^a} \quad (5.12)$$

где: $\mathcal{E}_{ср}$ – сравнительная эффективность проекта;

$I_{финр}^p$ – интегральный показатель разработки;

$I_{финр}^a$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Сравнительная эффективность разработки по сравнению с аналогами представлена в таблице 5.14.

Таблица 5.14 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Разработка	Аналог 1	Аналог 2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,79	1	0,89
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,6	4,2	3,7

Продолжение таблицы 5.14

3	Интегральный показатель эффективности	5,82	4,2	4,15
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,38	1,0	0,98

Выводы: в ходе выполнения финансового менеджмента были проанализированы конкурентные технические решения с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения, построены диаграммы Исикава и Ганта а также рассчитаны бюджет научного исследования. Итоговая плановая себестоимость составила 4668881,77 руб. и оказалась значительно ниже, чем у аналогов. Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять, что разработанный вариант проведения проекта является наиболее эффективным при решении поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

6 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время происходит постоянное снижение качества нефтяного сырья, поступающего на переработку, и ужесточаются требования к качеству выпускаемых топлив по евро-стандартам Евро-4 и Евро-5. В связи с этим обессеривание нефти и товарных нефтепродуктов является одной из важнейших задач нефтепереработки. Акватермолиз является одним из перспективных методов облагораживания тяжёлого нефтяного сырья и обессеривания нефти и нефтепродуктов.

Объектом исследования данной работы является процесс акватермолиза. Сырьем служит дизельная 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.

6.1 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.

6.1.1 Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства

По трудовому кодексу ТК РФ от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 19.12.2022 с изм. от 11.04.2023) сотрудник аудитории 133, 2 корпуса ТПУ имеет право на:

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

- обязательное социальное страхование в случаях, предусмотренных федеральными законами.

6.1.2 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.

6.2 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.

6.2.1 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 6.1, приведенной ниже.

Таблица 6.1 – 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.

Продолжение таблицы 6.1

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

6.2.2 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.

6.2.3 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 6.2 представлены оптимальные величины показателей микроклимата для данной аудитории согласно СанПиН 2.2.4.548-96.

Таблица 6.2 – 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	Іб	21-23	20-24	40-60	0,1
Теплый	Іб	22-24	21-25	40-60	0,1

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

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

6.2.4 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.

6.2.5 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.

6.2.6 Недостаточная освещенность рабочего места

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.

Помещение, в котором располагается установка, имеет линейные размеры 6×5 м и высоту 3 м.

Согласно нормам освещённости по СП 52.13330.2016 в учреждениях высшего образования в кабинетах информатики и вычислительной техники при искусственном освещении требуется создать освещенность $E=400$ лк на рабочих местах и $E=200$ лк на экране дисплея.

В аудитории 133 применяется общая система освещения люминесцентными лампами ЛД. Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина λ , которая для люминесцентных светильников с защитной решеткой лежит в диапазоне 1,1–1,3. Принимаем $\lambda = 1,2$, расстояние светильников от перекрытия (свес) $h_c = 0,5$ м.

Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле:

$$h = h_n - h_{pp} \quad (6.1)$$

где h_n – высота светильника над полом, м;

h_{pp} – высота рабочей поверхности над полом, м.

Высота светильника над полом в помещении высотой H равной 3 м:

$$h_n = H - h_c \quad (6.2)$$

где H – высота помещения, м;

h_c – расстояние светильников от перекрытия, м.

$$h_n = 3 - 0,5 = 2,5 \text{ м}$$

Высота рабочей поверхности $h_{pp} = 0,7$ м. Высота светильника над рабочей поверхностью:

$$h = 2,5 - 0,7 = 1,8 \text{ м}$$

Расстояние между соседними светильниками или рядами определяется по формуле:

$$L = \lambda \cdot h \quad (6.3)$$

где λ – критерий оптимальности расположения светильников.

$$L = 1,2 \cdot 1,8 = 2,16 \text{ м.}$$

Количество рядов светильников с люминесцентными лампами определяется по формуле

$$n_{\text{ряд}} = \frac{(B - \frac{2}{3}L)}{L} + 1 \quad (6.4)$$

где $n_{\text{ряд}}$ – количество рядов;

B – ширина помещения, м.

$$n_{\text{ряд}} = \frac{(5 - \frac{2}{3} \cdot 2,16)}{2,16} + 1 = 2,64 \approx 2$$

Длина светильника $l_{\text{св}} = 1,23$ м.

Количество светильников с люминесцентными лампами определяется по формуле:

$$n_{\text{св}} = \frac{(A - \frac{2}{3}L)}{l_{\text{св}} + 0,5} \quad (6.5)$$

где $n_{\text{св}}$ – количество светильников в ряду;

A – длина помещения, м.

$$n_{\text{св}} = \frac{(6 - \frac{2}{3} \cdot 2,16)}{1,23 + 0,5} = 2,63 \approx 2$$

Общее количество светильников с люминесцентными лампами в помещении определяется по формуле:

$$N = n_{\text{ряд}} \cdot n_{\text{св}} = 4 \quad (6.6)$$

где $n_{\text{ряд}}$ – количество рядов;

$n_{\text{св}}$ – количество светильников в ряду.

$$N = 2 \cdot 2 = 4$$

Светильники размещаются в два ряда. В каждом ряду можно установить 2 светильника типа ОД с длиной 1,23 м. План помещения и размещения на нем светильников представлен на рисунке 6.1. Учитывая, что в каждом светильнике установлено две лампы, общее число ламп в помещении равно $N=8$.

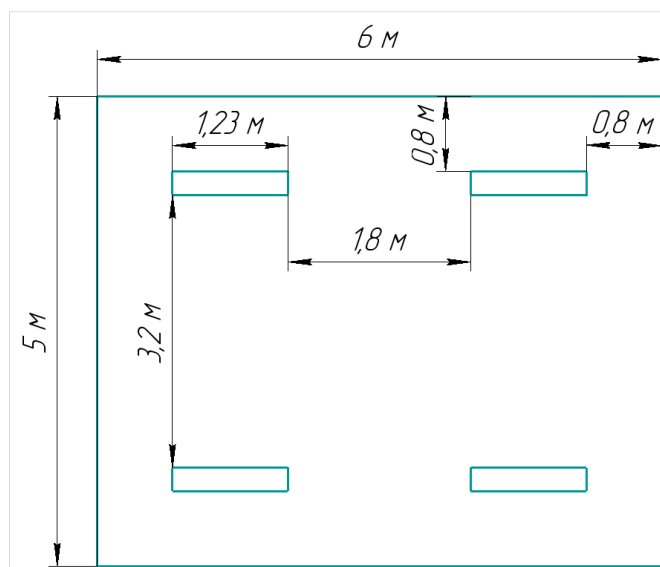


Рисунок 6.1 – План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами

Находим индекс помещения:

$$i = \frac{S}{h(A+B)} \quad (6.7)$$

где S – площадь помещения, m^2 .

$$i = \frac{30}{1,8 \cdot (6 + 5)} = 1,5$$

Для коэффициентов отражения берутся приблизительные значения: 30% для стен и 50% для потолка. Коэффициент использования светового потока η светильников с люминесцентными лампами с учетом индекса помещения соответственно равен 52%. Коэффициент запаса равен 1,5.

Потребный световой поток ламп в каждом из рядов:

$$\Phi = \frac{E_n \cdot S \cdot K_z \cdot Z}{N_l \cdot \eta} \quad (6.8)$$

где E_n – нормативная освещённость, лк;

S – площадь освещаемого помещения, m^2 ;

K_z – коэффициент запаса;

Z – коэффициент неравномерности освещения;

$N_{л}$ – число ламп в помещении;

η – коэффициент использования светового потока.

Ближайшая стандартная лампа – ЛБ 80 Вт с потоком 5200 лм. Делаем проверку выполнения условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{л.станд} - \Phi_{л.расч}}{\Phi_{л.станд}} \cdot 100\% \leq +20\%$$

$$-10\% \leq 0,15\% \leq +20\%$$

Таким образом, электрическая мощность осветительной установки:

$$P = 8 * 80 = 640 \text{ Вт}$$

6.2.7 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 6.4).

Таблица 6.4 – 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.

6.2.8 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.

6.2.9 Пожарная опасность

Компьютерная аудитория по степени пожароопасности относится к пониженной пожароопасности (категория «Д»), согласно Федеральному закону от 22.07.2008 г. №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 ≤ 10 кВ.

6.2.10 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 6.5.

Таблица 6.5 – 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.

6.3 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.

6.3.1 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.

6.3.2 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 неплотность 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.

6.4 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.

6.4.1 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.

6.4.2 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. В разделе приведен расчет системы общего равномерного искусственного освещения. Проанализировав данные, можно сделать вывод, что рабочее место соответствует всем требованиям, представленным в нормативных документах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был определен механизм превращения сераорганических соединений на примере метантиола. Для этого были рассмотрены два наиболее вероятных механизмов при акватермолизе: гомолитический разрыв и протонирование. Первый протекает в условиях сверхкритической воды, а другой в суб- и сверхкритике.

Гомолитический разрыв является безбарьерной реакцией и для него была определена энтальпия образования радикалов равный 306,77 кДж/моль. Для протонирования существует максимум на ППЭ, следовательно, была найдена структура переходного состояния. Подтверждением является наличие одной отрицательной частоты и проведение процесса IRC в ходе которого были получены геометрии похожие на реагенты и продукты реакций. Для данной реакции была рассчитана энергия активации (228,51 кДж/моль) и константа скорости ($9,68 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$).

Выполнено моделирование технологической схемы, получены оптимальные параметры проведения процесса акватермолиза. Результаты указывают что процесс должен проходить при температуре 300 °С и 7000 кПа. Было выполнено проектирование основного аппарата – реактора. Побочными продуктами данной технологии являются H_2S и CO_2 которые отделяются от дизельного топлива в колонне.

В целом, в работе доказана эффективность обессеривания дизельного топлива методом акватермолиза. Об этом свидетельствует конечное содержание серы равное 0,035 ppm. Такой результат соответствует требованиям Евро-5 по ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) [41].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СТУДЕНТА

№	Наименование работы	Характер работы	Выходные данные	Объем, стр.	Соавторы
Доклады и тезисы докладов, опубликованные в материалах международных и российских конференциях:3					
1	Квантово-химические расчеты энергии диссоциации молекул изомеров ГХЦГ	печатный	Будущее атомной энергетики – AtomFuture 2021. XVII Международная научно-практическая конференция	3	Удалова А. А., Полякова Л.П., Мельникова Т.В.
2	Квантово-химические расчеты сернистых соединений нефтяных фракций	печатный	Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера	2	Митянина О.Е.
3	Моделирование полупромышленного реактора обессеривания дизельного топлива посредством акватермолиза	-	XXVI Международный научный симпозиум имени академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр»	2	-

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Старицын, С.С. Научно-технические основы процесса гидроочистки дизельного топлива / С.С. Старицын // European research сборник статей XV Международной научно-практической конференции. – 2018. Т. 1. – С. 111–113.
2. Грин, Н.В. Теоретические основы процесса гидроочистки дизельного топлива / Н.В. Грин, Е.А. Бондаренко // Современные технологии и научно-технический прогресс. – 2019. Т. 1. – С. 7–8.
3. Кожемякин, М.Ю. Гидроочистка дизельного топлива / М. Ю. Кожемякин, Е. И. Черкасова // Вестник технологического университета. – 2015. Т. 18, №.23 – С. 28–30.
4. Кондрашева, Н.К. Технологические расчеты и теория процесса гидроочистки: учеб. пособие / Н.К. Кондрашева, Д.О. Кондрашев. – Уфа: ООО «Монография», 2008. – 106 с. ISBN 978-5-94920-103-9.
5. Сальников, А.В. Окислительная очистка дизельной фракции от сернистых соединений на медь-цинк-алюмооксидных катализаторах: дис. ... канд. хим. наук / Сальников Антон Васильевич; Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук. – Томск, 2017. – 150 с.
6. Stanislaus, A. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production / A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana // Catalysis Today. – 2010. – Vol. 153. – P. 1-68.
7. Song, C.S. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultraclean gasoline, diesel fuel and jet fuel / C.S. Song // Catalysis Today. – 2003. – Vol. 86. – P. 211-263.
8. Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels / Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, M.A. Kerzhentsev [et al.] // Catal. Rev. Sci. and Eng. – 2011. – Vol. 53. – P. 199-255.
9. Ito, E. On novel processes for removing sulfur from refinery streams / E. Ito, J.A. Rob van Veen // Catalysis Today. – 2006. – Vol. 116. – P. 446-460.

10. Identification of organic sulfur compounds isolated from dimethylformamide from Arkhangelsk oil / G.N. Lyapina, G.N. Marchenko, M.A. Parfenova [et al.] // *Bashkir Khim. Zhurn.* – 2007. – Vol. 14, № 1. – P. 55-61.
11. Earl, M.Yu. Ionic liquids. Green solvents for the future / M.Yu, Earl, C.R. Seddon // *Chistaya Prikl. Khim.* – 2000. – Vol. 72, № 7. – P. 1391-1398.
12. Desulfurization of Diesel Fuel by Extraction with [BF₄]⁻-based Ionic Liquids / C. Xuemei, H. Yufeng, L. Jiguang [et al.] // *Chinese J. Chem. Eng.* – 2008. – Vol. 6, № 16. – P. 881-884.
13. 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. – Vol. 82. – P. 607-631.
14. Харчук, Л.С. Исследование методов обессеривания моторного топлива / Л.С. Харчук, А.Ж. Бетжанова // *Вестник Dulaty University.* – 2022. №3. – С. 64–75.
15. Есипова, Е.В. Адсорбционная сероочистка дизельного газоконденсатного топлива [Текст]: автореф. дис. канд.тех.наук: 05.17.07 / Е.В. Есипова. – М., 2015. – 26 с.
16. Heavy Oil Upgrading in the Presence of Water / P. M. Eletskaa, G. A. Sosnina, O. O. Zaikina [et al.]// *Journal of Siberian Federal University.* – 2017. – Chemistry 4. – P. 545-572.
17. Reaction Mechanism of H₂S Generation during Tetrahydrothiophene Aquathermolysis Reaction / Riyi Lin, Kai Chen, Mingqiang Miao [et al.] // *Energy & Fuels.* – 2020. – Vol. 34, № 3. – P. 2781-2789.
18. Brand, J.I. In *Supercritical Fluids: Fundamentals for Application.* NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences / J.I. Brand, E.Kiran. – Dordrecht: Kluwer Academic, 1994. – 707 p.
19. Галкин, А.А. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций / А.А. Галкин, В.В. Лунин // *Успехи химии.* – 2005. Т.74, №3. – С. 24–40.

20. Effect of supercritical water on upgrading reaction of oil sand bitumen/ M. Morimoto, Y. Sugimoto, Y. Saotome [et al.] // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2010. Vol 55, № 1. – P.223–231.
21. Reactions in High-Temperature Aqueous Media / A. R. Katritzky, D. A. Nichols, M. Siskin [et al.] // *Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 101, №4. – P. 837–892.
22. Katritzky, A. R. Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 15. Aquathermolysis of Arenethiols and Aryl Sulfides in the Presence and Absence of Sodium Bisulfite / A.R. Katritzky, R. Murugan // *Energy & Fuels*. – 1990. – Vol.4, № 5. – P. 577–584.
23. Siskin, M. Aqueous Organic Chemistry. 1. Aquathermolysis: Comparison with Thermolysis in the Reactivity of Aliphatic Compounds / M. Siskin, G. Brons // *Energy & Fuels*. – 1990. – Vol. 4. – № 5. – P. 475–482.
24. High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 21. Reactions of Sulfur-Containing Compounds in Supercritical Water at 460°C / A. R. Katritzky, R. A. Barcock, M. Balasubramanian [et al.] // *Energy & Fuels*. – 1994. – Vol. 8, № 2. – P. 498–506.
25. Katritzky, A. R. Aquathermolysis: Reactions of Organic Compounds with Superheated Water / A. R. Katritzky, S. M. Allin // *Acc. Chem. Res.* – 1996. – Vol. 29. – P. 399–406.
26. Siskin, M. Aqueous Organic Chemistry. 2. Cross-Linked Cyclohexyl Phenyl Compounds / M. Siskin, G. Brons // *Energy & Fuels*. – 1990. – Vol. 4. – №.5. – P. 482–488.
27. Clark, P. D. Some Chemistry of Organosulphur Compound Types Occurring in Heavy Oil Sands. 2. Influence of pH on the High Temperature Hydrolysis of Tetrahydrothiophene and Thiophene / P. D. Clark, J. B. Hyne, J. D. Tyrer // *Fuel*. – 1984. – Vol. 63. – P. 125–128.
28. Дюмаева И.В. Сравнительная характеристика квантово-химических методов исследования органических соединений / И.В. Дюмаева // *Башкирский химический журнал*. – 2008. – №4. – С. 35–37.

29. Firefly computational chemistry program: официальный сайт. – URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html> (Дата обращения: 19.04.2023). – Текст: электронный.
30. GAMESS: Open Source Quantum Chemistry Software: официальный сайт. – URL: <https://www.ameslab.gov/gamess-open-source-quantum-chemistry-software> (Дата обращения: 08.05.2023). – Текст: электронный.
31. About Gaussian 16: официальный сайт. – URL: <https://gaussian.com/g16main/> (Дата обращения: 23.03.2023). – Текст: электронный.
32. Hypercube Products: официальный сайт. – URL: <http://www.hypercubeusa.com/Products/tabid/354/Default.aspx> (Дата обращения: 02.05.2023). – Текст: электронный.
33. Chemcraft: официальный сайт. – URL: <https://www.chemcraftprog.com/> (Дата обращения: 23.04.2023). – Текст: электронный.
34. Игнатов С.К. Квантовохимическое моделирование атомно-молекулярных процессов: Учебное пособие / С.К. Игнатов. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет им. Лобачевского, 2019. – 94 с. – ISBN 978-5-91326-563-0.
35. Lysogorskiy, Y. V. Initial steps in reactions of aquathermolysis of cyclohexyl phenyl sulfide by means of ab initio calculations / Y.V. Lysogorskiy, R.M. Aminova, D.A. Tayurskii // Computational & Theoretical Chemistry. – 2016. – Vol. 1078. – P. 138–145.
36. Тойкка, А.М. Фазовое и химическое равновесие в многокомпонентных флюидных системах с химической реакцией / А.М. Тойкка, А.А. Самаров, М.А. Тойкка // Успехи химии. – 2015. – Т. 84, № 4. – С. 378–392.
37. Homolytic C-H and N-H Bond Dissociation Energies of Strained Organic Compounds / Yong Feng, Lei Liu, Jin-Ti Wang [et al.] // J. Org. Chem. – 2004. Vol. 69. – P.3129-3138.

38. Цышевский, Р. В. Квантово-химические расчеты механизмов химических реакций / Р. В. Цышевский, Г. Г. Гарифзянова, Г. М. Храпковский. – Казань: КНИТУ, 2012. – 86 с. – ISBN 978-5-7882-1301-9.

39. Утилизация сероводорода, содержащегося в газах / Л. М. Василяк, А. И. Васильев, С. В. Костюченко [и др.]. // Вестник Дагестанского государственного университета. – 2010. – № 6. – С. 5-9.

40. Акватермолиз альтернативных источников нефти в условиях сверхкритического состояния воды / З. Р. Закирова, Ю. Н. Малова, Л. Р. Гарипова [и др.]. // Вестник технологического университета. – 2017. – Т.20, № 6. – С. 30-33.

41. ГОСТ 32511-2013. Топливо дизельное евро. Технические условия: дата введения 2015-01-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200108413> (Дата обращения 08.11.2022). – Текст: электронный.

42. Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 19.12.2022 с изм. от 11.04.2023)

43. ГОСТ 12.2.032-78. Система стандартов безопасности труда. рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования: дата введения 1979-01-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200003913?section=text> (Дата обращения 05.05.2023). – Текст: электронный.

44. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200003913?section=text> – Дата обращения: 18.04.2023

45. ГОСТ 12.0.003-2015. Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация: дата введения 2017-03-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200136071> (Дата обращения 02.05.2023). – Текст: электронный.

46. ГОСТ 12.1.038-82. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов: дата введения 1983-07-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/5200313> (Дата обращения 23.04.2023). – Текст: электронный.

47. СНиП 21-01-97*. Строительные нормы и правила российской федерации. Пожарная безопасность зданий и сооружений [Электронный ресурс]. -Электрон. дан. URL: <https://docs.cntd.ru/document/871001022> – Дата обращения: 25.04.2023

48. ГОСТ 12.1.006-84. Система стандартов безопасности труда. Электромагнитные поля радиочастот. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля: дата введения 1986-01-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/5200272> (Дата обращения 02.05.2023). – Текст: электронный.

49. СанПиН 2.2.4.548-96. Физические факторы производственной среды. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <https://docs.cntd.ru/document/901704046> – Дата обращения: 18.04.2023

50. СП 52.13330.2016. Свод правил «Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95*» [Электронный ресурс]. -Электрон. дан. URL: <http://docs.cntd.ru/document/456054197>, свободный. – Дата обращения: 05.05.2023

51. Федеральный закон "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности" от 22.07.2008 N 123-ФЗ (редакция 01.03.2023)

52. ГОСТ 12.0.003-2015. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Термины и определения основных понятий: дата введения 1996-01-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200001517> (Дата обращения 02.05.2023). – Текст: электронный.

Приложение А
(обязательное)

Technology development of the diesel fractions desulfurization by aquathermolysis

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ14	Айдаров Серик Берикулы		

Руководитель ВКР

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

Консультант-лингвист отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Надеина Луиза Васильевна	к.филол.н.		

CHAPTER 4. EXPERIMENTAL

4.1 Verification and accuracy of calculations

According to [1], for quantum chemical calculations of the cyclohexyl phenyl sulfide molecule during aquathermolysis, DFT method was previously verified using the B3LYP and PBE functionals in the TZVP basis set. Both functionals showed a good correlation with the experimental data in this basis. In this work, the calculations were carried out by DFT method using the 6-31G functional and dgTZVP. The 6-31G basis is common and minimal compared to others. However, it was used for preliminary calculations in order to save computational time. Also, this basis was used to calculate the dissociation energy, the purpose of which is a qualitative analysis and the assumption of reaction mechanisms during aquathermolysis. To assess the accuracy of calculations, the dissociation energy of the C-H bond in a methane molecule, O-H in a water molecule, and C-S was calculated. Table 4.1 presents the results of calculations and experimental values of the dissociation energy of C-H, O-H and C-S bonds in the molecule of methane, water and methanethiol, respectively [1,2].

Table 4.1

Dissociation energy of the C- H bond of the CH₄

Bond	E, kcal/mol			ε, %	
	Exp.	B3LYP (6-31G)	B3LYP (dgTZVP)	6-31G	dgTZVP
C-H	104,9	112,3	-	7,1	-
O-H	119,2	111,2	-	6,7	-
C-S	74,7	67,6	73,3	9,5	1,87

Table 4.1 shows that the dgTZVP basis gives a result within 5% for sulfur compounds, in particular, methanethiol for which the activation energy of the transition state was calculated in the following chapters. The results of

calculations on the basis of 6-31G are within 10%. Nevertheless, as mentioned above, the results will be used to determine the weak bonds in the studied molecules, where a break is possible. In addition, if the energy of one bond is overestimated by 10 percent, then the second will also be overestimated by the same amount.

4.2 Calculation results for the dissociation energy of chemical bonds

The dissociation energy of the studied molecules was calculated using the Firefly 8.2.0 software (PC GAMESS). The initial Cartesian coordinates of the molecules were obtained by constructing a two-dimensional and three-dimensional model in the ChemDraw 15.0 and Chem3D 15.0 software, respectively. Using the Cartesian function table in the View context menu, Cartesian coordinates were obtained from the constructed 3D structure. The main visualizer then used ChemCraft, which supports PC GAMESS calculations. Figure 4.1 shows the original 3D model of the $C_2H_6S_2$ molecule.

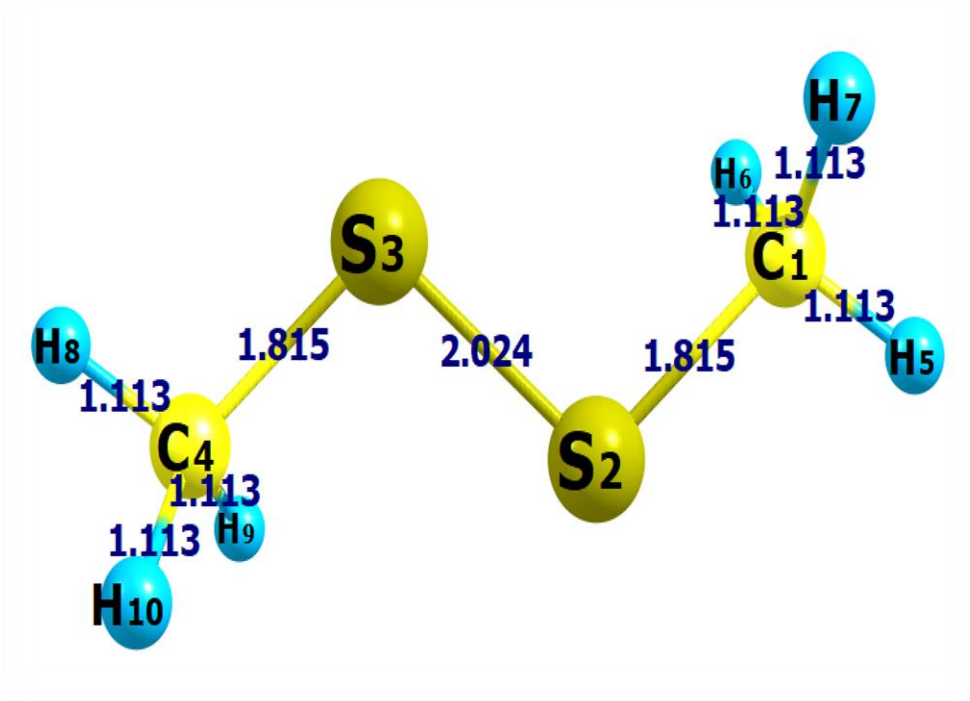


Fig. 4.1 Initial 3D model of dimethyl disulfide

Before calculating the dissociation energies, preliminary optimization of the geometry of molecule under study was carried out. The geometry optimization consists in finding the coordinates of atoms at which molecular systems have the lowest energy. The geometry optimization is carried out in order to avoid overestimating the dissociation energy results. Figure 4.2 shows an optimized three-dimensional structure of the dimethyl disulfide molecule built in the ChemCraft program.

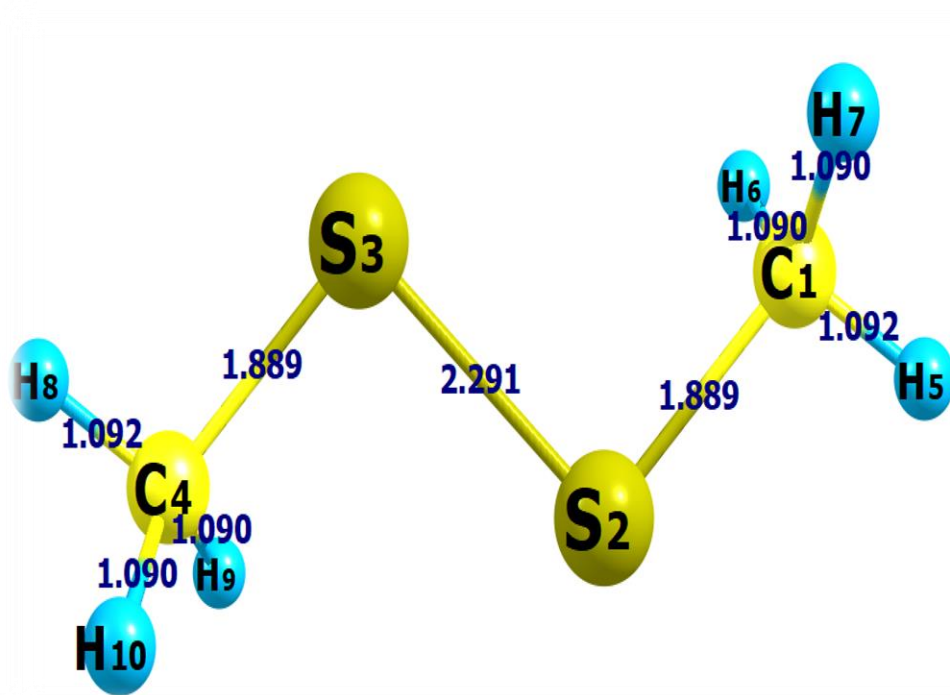


Fig. 4.2 Optimized 3D model of dimethyl disulfide

Based on the resulting optimized structures, the total energies of molecules in the ground state were calculated. To describe bond breaking, the total energies in the ground state of molecules and radicals obtained as a result of homolytic bond breaking were calculated. Before calculating the total energies of the radicals formed upon the breaking of a chemical bond, their preliminary structure optimization was also carried out. For other molecules, a similar calculation algorithm was performed. Figures 4.3-4.5 illustrate the stable structures of the studied molecules.

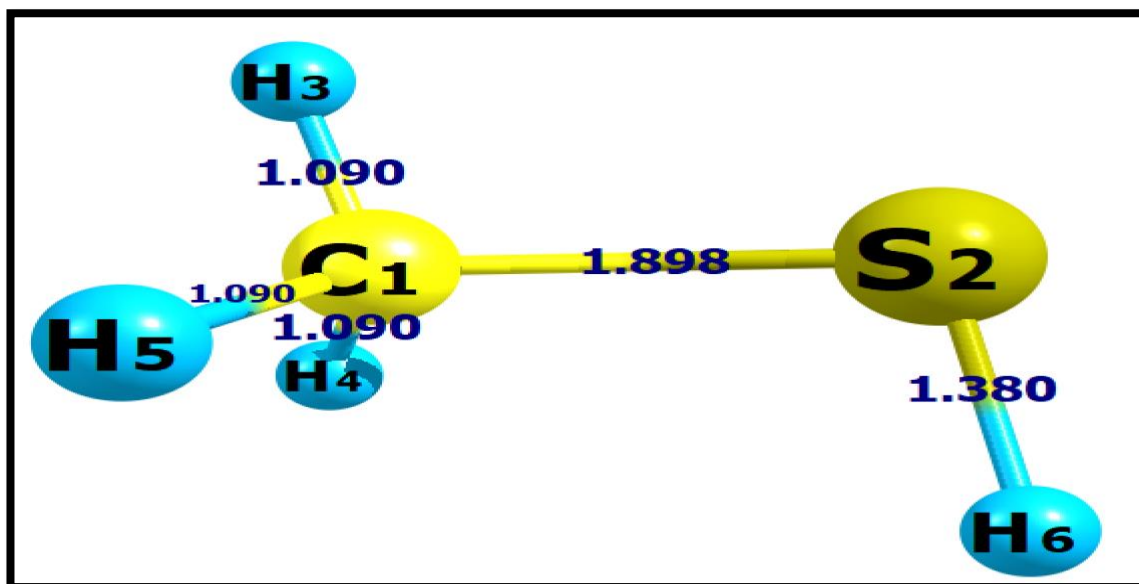


Fig. 4.3 Optimized three-dimensional model of methanethiol

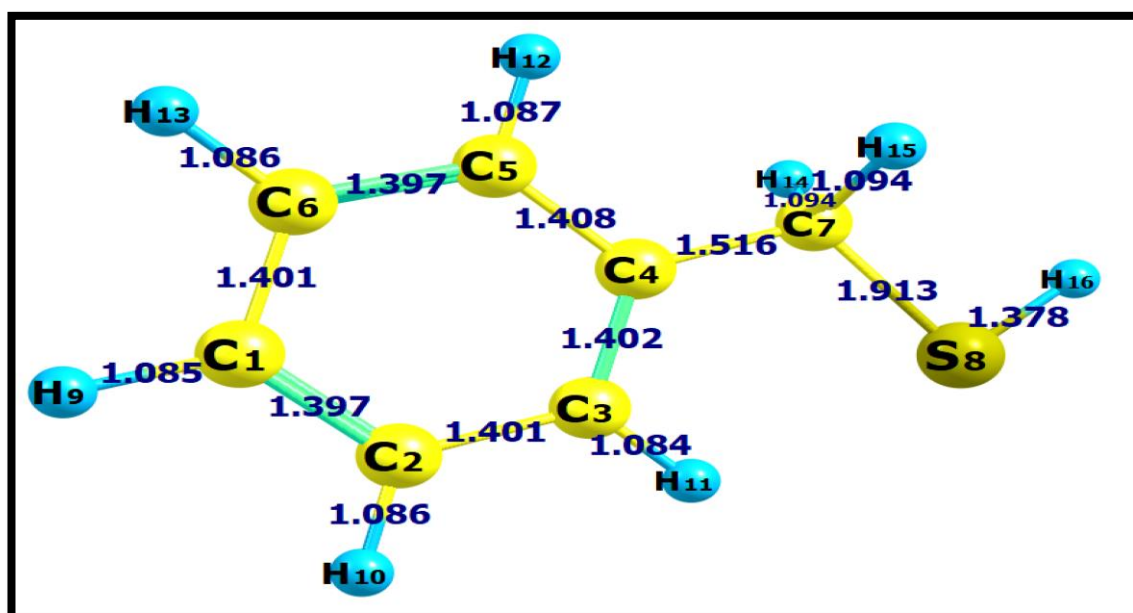


Fig. 4.4 Optimized three-dimensional model of benzylthiol

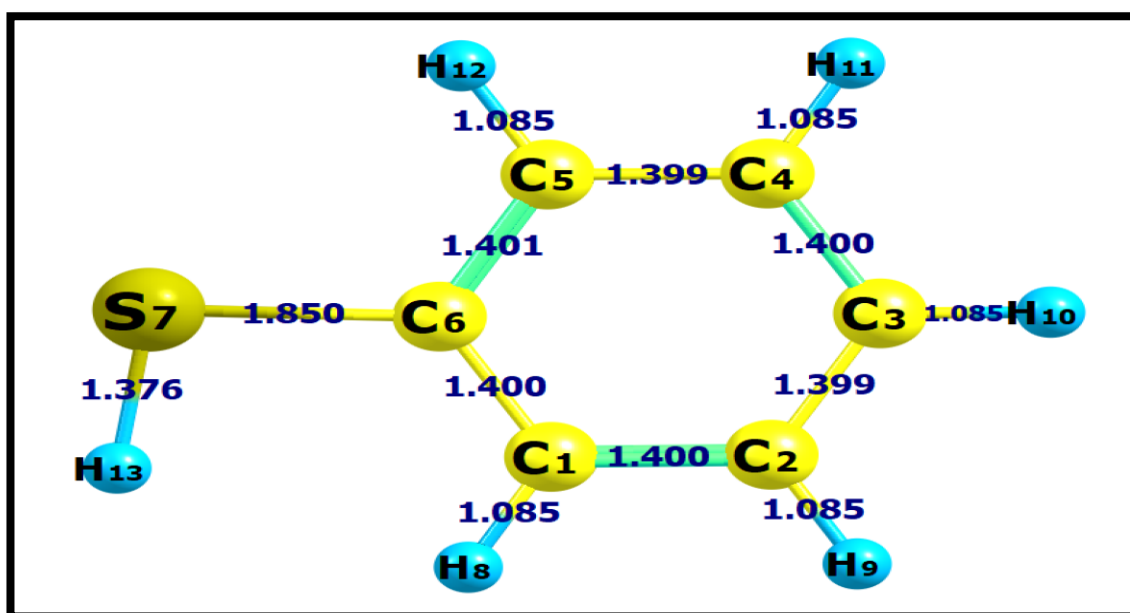


Fig. 4.4 Optimized 3D model of thiophenol

Interesting portion is the optimization of the geometry of the radical obtained by ring breaking of the methylthiophene molecule. Figures 4.5 and 4.6 show 3D structures of the ground state molecule and the radical after finding the equilibrium geometry.

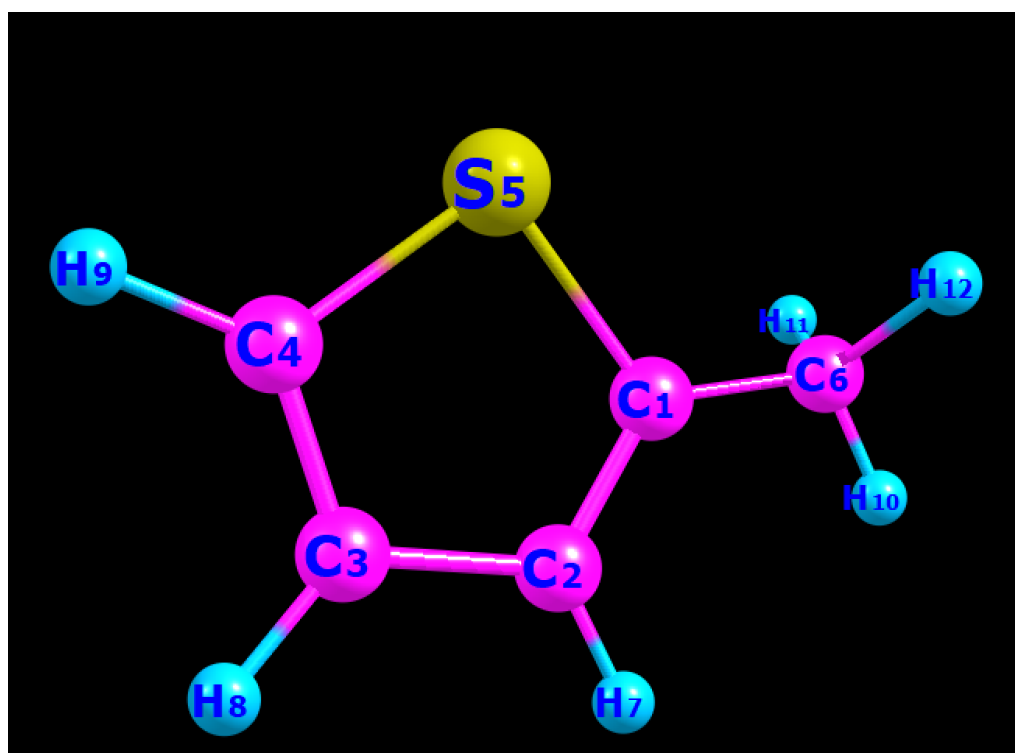


Fig. 4.5 Optimized 3D model of methylthiophene

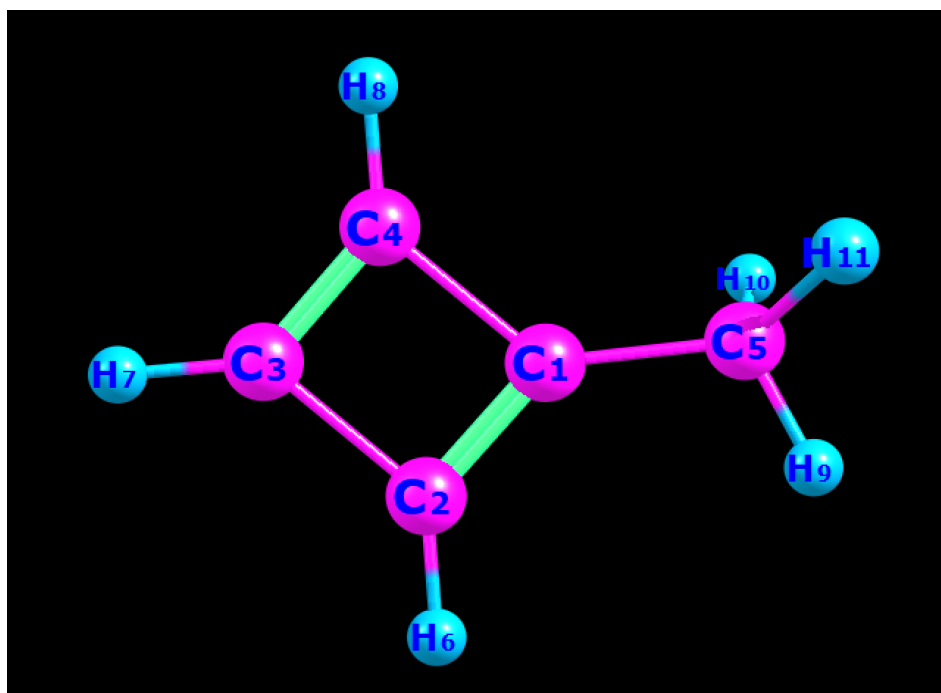


Fig. 4.6 Optimized 3D model of methylthiophene

To calculate the dissociation energy, the calculation of the total energy of radicals is required. Therefore, the sulfur atom was removed from the molecule as a result of breaking two bonds C^4-S^5 and C^1-S^5 .

Table 4.2 presents the results of calculations of the total energy of the ground state and radicals, the dissociation energy of the studied molecules.

Table 4.2

Results of dissociation energy calculations

Molecule	Bond	E_{tot} molecule, E_h	$E_{\text{tot}}(R^1)$, E_h	$E_{\text{tot}}(R^2)$, E_h	D, kJ/mol
Dimethyl disulfide	$S^2 - S^3$	-876,128	-438,034	-438,034	158,5
	$C^1 - S^2$	-876,128	-836,215	-39,831	214,4
	$C^1 - H^6$	-876,128	-875,468	-0,500	419,4
Methanthiol	$C^1 - S^2$	-438,661	-39,831	-398,722	282,7
	$S^2 - H^6$	-438,661	-438,034	-0,500	333,0
	$C^1 - H^3$	-438,661	-437,985	-0,500	460,1
benzylthiol	$C^7 - S^8 -$	-669,656	-270,834	-398,722	262,6
	$C^6 - H^{13}$	-669,656	-668,967	-0,500	495,5
	$S^8 - H^{16}$	-669,656	-669,027	-0,500	336,9
Thiophenol	$C^6 - S^7$	-630,353	-231,369	-398,722	688,0
	$C^3 - H^{10}$	-630,353	-629,662	-0,500	499,1
	$S^7 - H^{13}$	-630,353	-629,723	-0,500	338,6
Methylthiophene	$C^6 - H^{12}$	-592,242	-591,599	-0,500	375,3
	$C^3 - H^8$	-592,242	-591,550	-0,500	504,2
	$C^4 - S^5 - C^1$	-592,242	-193,950	-398,038	665,3

As can be seen from Table 4.2, the weakest bond in the dimethyl disulfide molecule is S–S. Therefore, it can be assumed that its breaking will be more likely. The most stable bond in this molecule turned out to be C-H.

Methanethiol is the particular interest in this work. According to the results, it can be confirmed that under the conditions of aquathermolysis, i.e., at high temperatures, the C-S bond is expected to break. As in the dimethyl disulfide molecule C-H bond is the strongest.

Benzylthiol has a cycle respectively the C-S bond will be the strongest. Also, the C-S bond is less strong, which is typical for thiols. The C-H bond demonstrates high strength.

In contrast to thiols, thiophenol demonstrates high C-S strength, therefore, in this molecule the S-H bond is the weakest bond.

As mentioned above, a gap was made in the methylthiophene molecule, and a stable structure was found, which is formed as a result of the extraction of sulfur from the ring. The results show that breaking the ring requires a large amount of energy. It can also be seen that two C-H bond values are calculated. One hydrogen molecule is bound to the carbon that is in the ring, the second is bound to the carbon that is out of the ring. The results of the dissociation energy for them turned out to be different. This is explained by the fact that H atoms in this structure are not equivalent in terms of the environment. Table 4.3 shows the distribution of charges on the atoms of dimethyl disulfide according to Mulliken.

Table 4.3

Distribution of charges on atoms according to Mulliken

№	Dimethyl disulfide		Methanethiol		benzylthiol		Thiophenol		Methylthiophene	
	Atom	Charge, units charge	Atom	Charge, units charge	Atom	Charge, units charge	Atom	Charge, units charge	Atom	Charge, units charge
1	C	-0,626	C	-0,611	C	-0,121	C	-0,127	C	-0,281
2	S	0,049	S	0,008	C	-0,133	C	-0,111	C	-0,050
3	S	0,049	H	0,189	C	-0,148	C	-0,129	C	-0,048
4	C	-0,626	H	0,182	C	0,128	C	-0,113	C	-0,460
5	H	0,189	H	0,182	C	-0,150	C	-0,129	S	0,379

№	Dimethyl disulfide		Methanethiol		benzylthiol		Thiophenol		Methylthiophene	
	Atom	Charge, units charge	Atom	Charge, units charge	Atom	Charge, units charge	Atom	Charge, units charge	Atom	Charge, units charge
6	H	0,194	H	0,050	C	-0,123	C	-0,228	C	-0,460
7	H	0,194			C	-0,570	S	0,120	H	0,135
8	H	0,189			S	0,033	H	0,129	H	0,139
9	H	0,194			H	0,127	H	0,131	H	0,163
10	H	0,194			H	0,129	H	0,130	H	0,157
11					H	0,160	H	0,132	H	0,163
12					H	0,122	H	0,144	H	0,163
13					H	0,127	H	0,051		
14					H	0,189				
15					H	0,189				
16					H	0,043				

For all molecules, the maximum negative charge was observed on carbon atoms. Table 4.3 shows that the hydrogen atoms of the same molecule have different charges, therefore, the dissociation energies of C-H bonds will also be different.

4.3 Homolytic cleavage

In the process of aquathermolysis several reaction mechanisms are possible. One of them is homolytic bond breaking. This reaction is not the main one, and the probability of its occurrence increases under supercritical conditions [1].

Analyzing the potential energy surface of the reaction, we can say that some reactions proceed with overcoming a certain maximum, i.e., barrier, and for some reactions this barrier is absent. In turn, the homolytic cleavage refers to the type of reaction for which there is no transition state. During this reaction, radicals are formed. The absence of a maximum on PES leads to the fact that the enthalpy of activation coincides with the enthalpy of the reaction [3].

This mechanism will be considered on the example of the methanethiol molecule. In chapter 4.2, a qualitative analysis of the dissociation energy of this molecule was carried out, as a result of which C-S bond turned out to be the weakest

bond. Therefore, it can be assumed that its rupture will be the most probable.

Reaction of homolytic cleavage of methanethiol:



DFT method using B3LYP functional in the dgTZVP basis. The optimized geometry of the molecule and radicals are shown in Figures 4.7- 4.9.

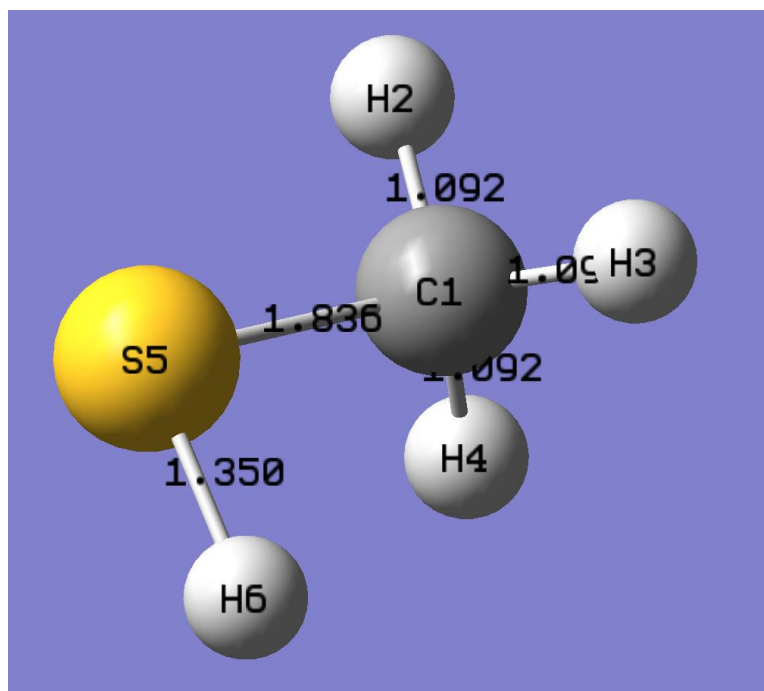


Fig. 4.7 Optimized structure of methanethiol

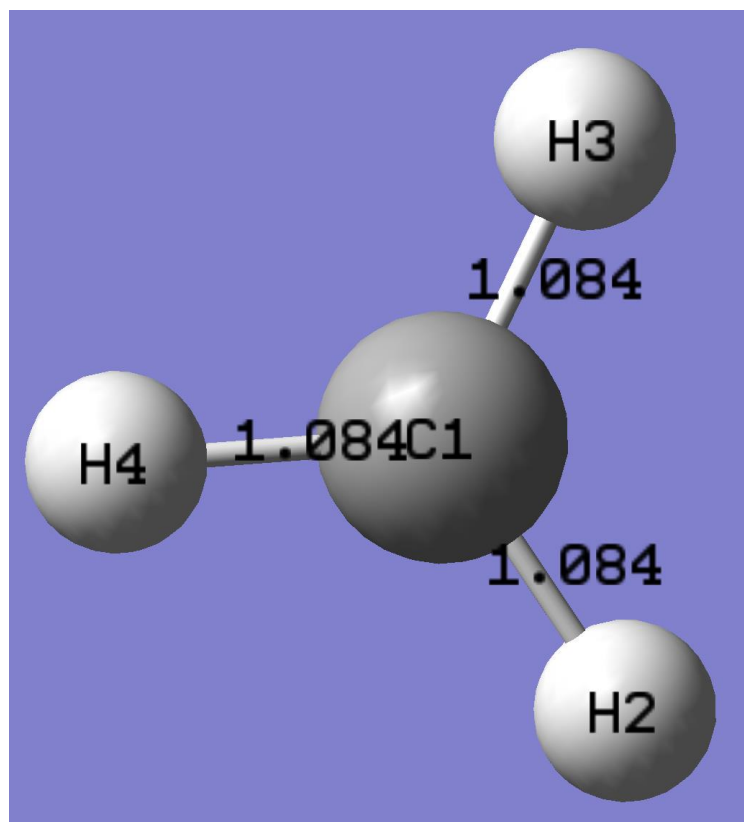


Fig. 4.8 Optimized structure of the CH₃ radical

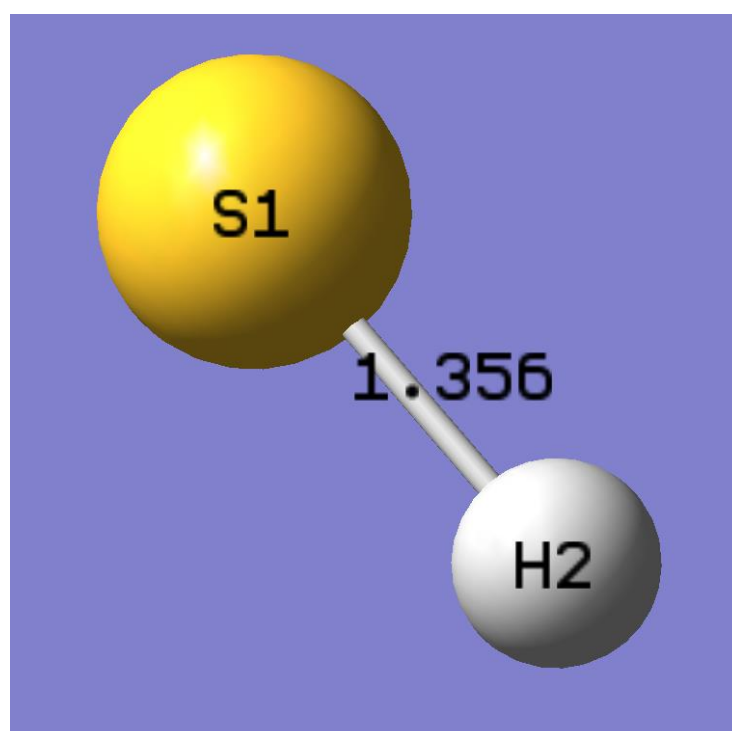


Fig. 4.9 Optimized structure of the SH radical

The dependence of the total energy on the number of optimization iterations is shown in Figures 4.10 - 4.12.

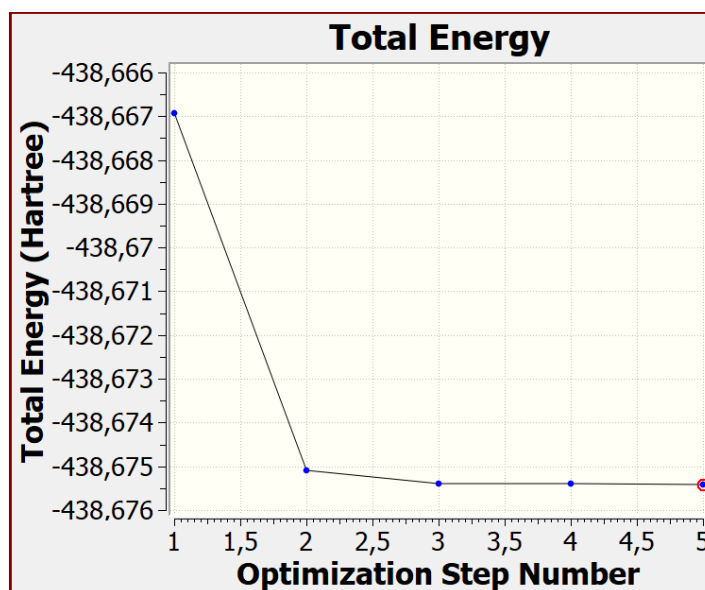


Fig. 4.10 Optimization of methanethiol

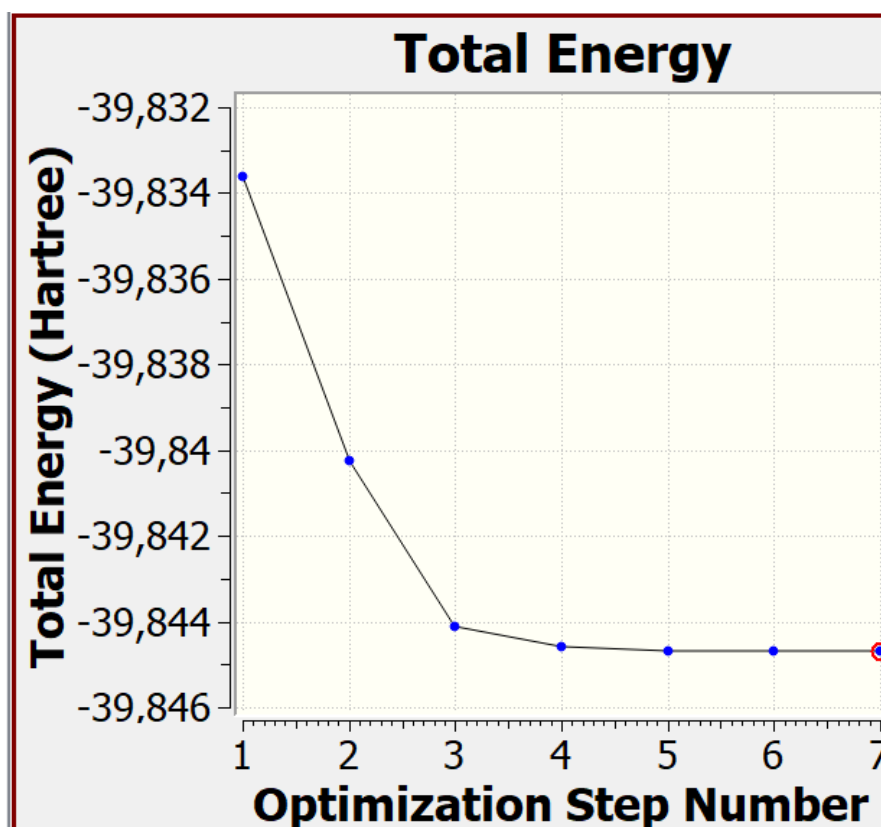


Fig. 4.11 Optimization of the radical CH_3

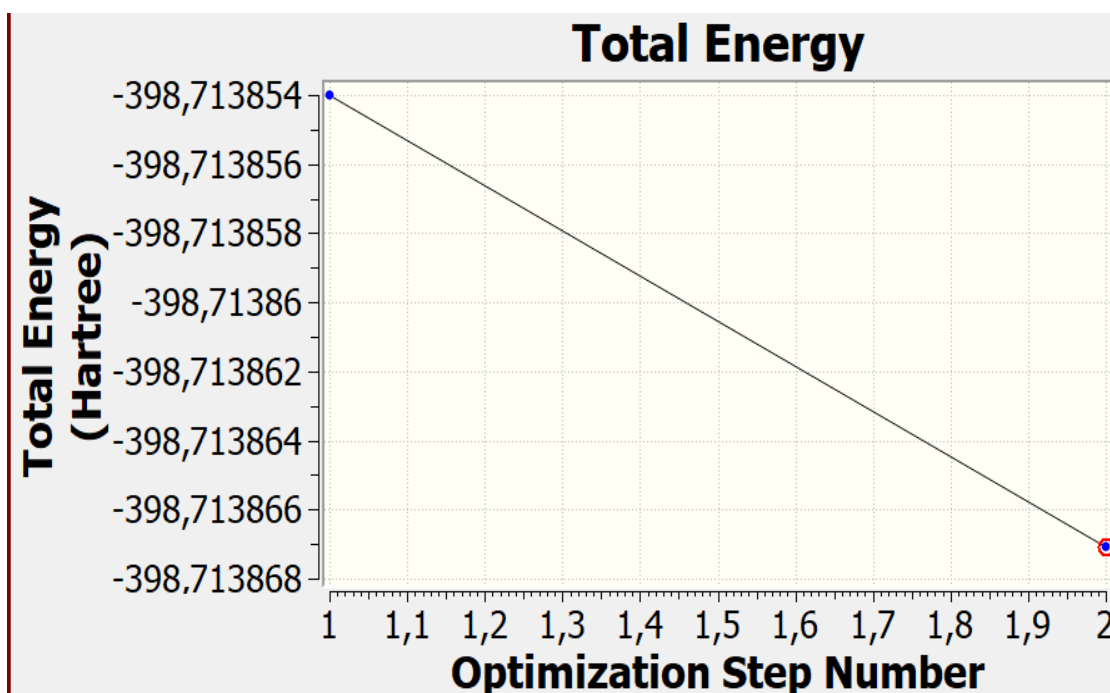


Fig. 4.12 Optimization of the radical SH

Next, the energies of the ground state molecule and radicals were calculated. The calculation results are presented in Table 4.4.

Table 4.4

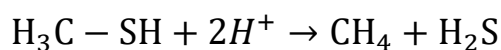
Enthalpy of formation

Name	Total energy, E_h	$\Delta_f H^0(R_1 - R_2)$, kJ/mol
CH ₃ SH	-398,714	306,77
CH ₃	-39,845	
SH	-438,675	

Thus, under supercritical conditions for the methanethiol molecule, such a reaction path is possible, the enthalpy of formation of the corresponding radicals upon breaking the C-S bond of which is presented in Table 4.4.

4.4 Reaction of proton catalyzed cleavage of methanethiol

The main and probable mechanism of the reaction during aquathermolysis is protonation [1]. Reaction of proton catalyzed cleavage of methanethiol is as follows:



This reaction proceeds under conditions of sub- and supercriticality, in contrast to the homolytic cleavage. During the course of this reaction, a maximum appears on the PES, which, in turn, is a transition state (TS). This mechanism will also be considered using the example of methanethiol.

4.4.1 Optimization of reactants and products

Optimization of reactants and products, as well as all other quantum-chemical calculations for the reaction of proton catalyzed cleavage of methanethiol were carried out by DFT method using the B3LYP functionals in the dgTZVP basis.

To find the transition state, it is necessary to optimize the structures of the reactants and products. The structures with the minimum energy of reactants and products are shown in Figures 4.13 and 4.14.

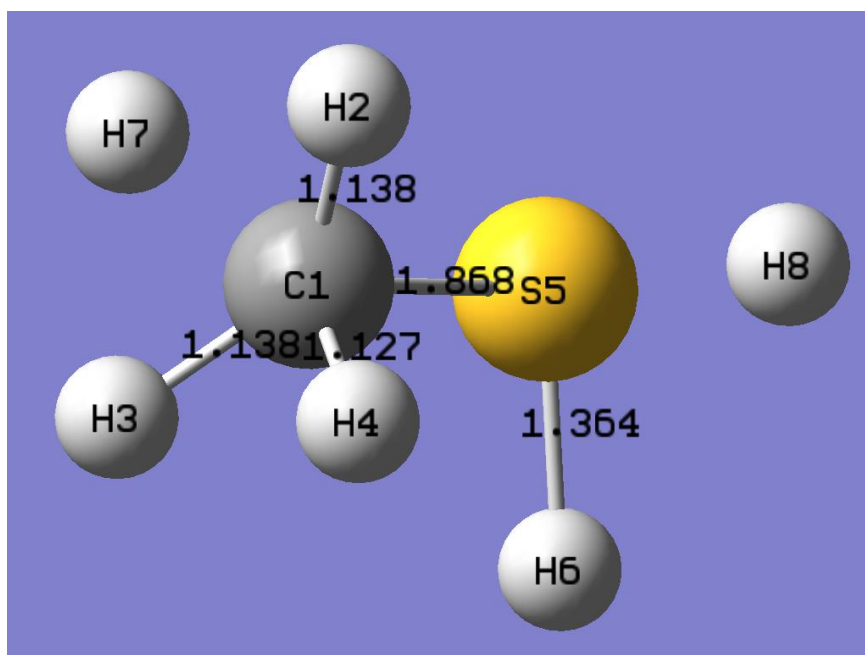


Fig. 4.13 Optimized reactant geometry

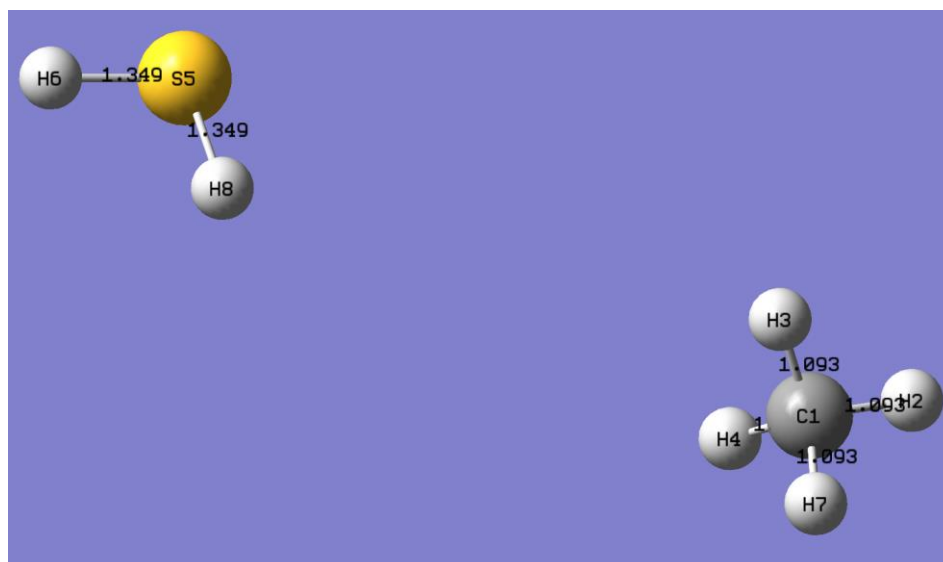


Fig. 4.14 Optimized product geometry

The dependence of the total energy of reactants and products on the number of optimization iterations is shown in Figures 4.15 and 4.16.

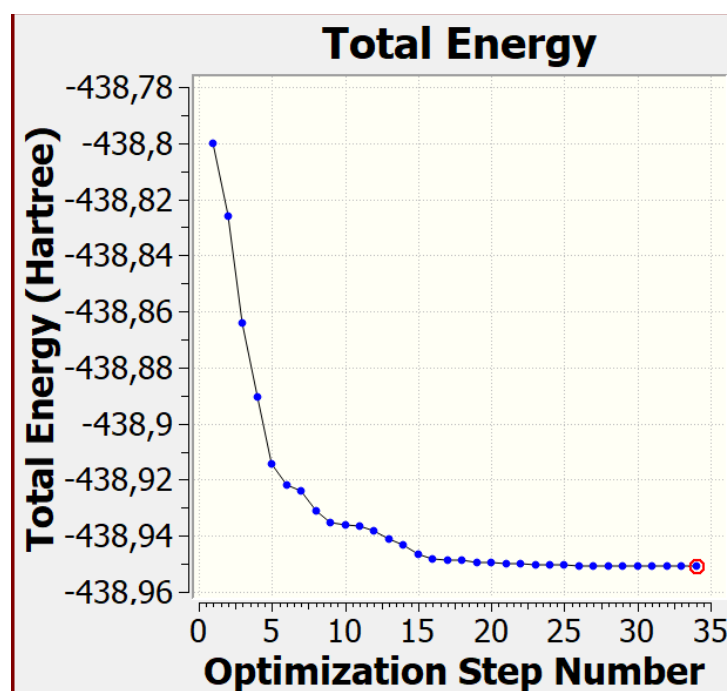


Fig. 4.15 Optimization of reactants

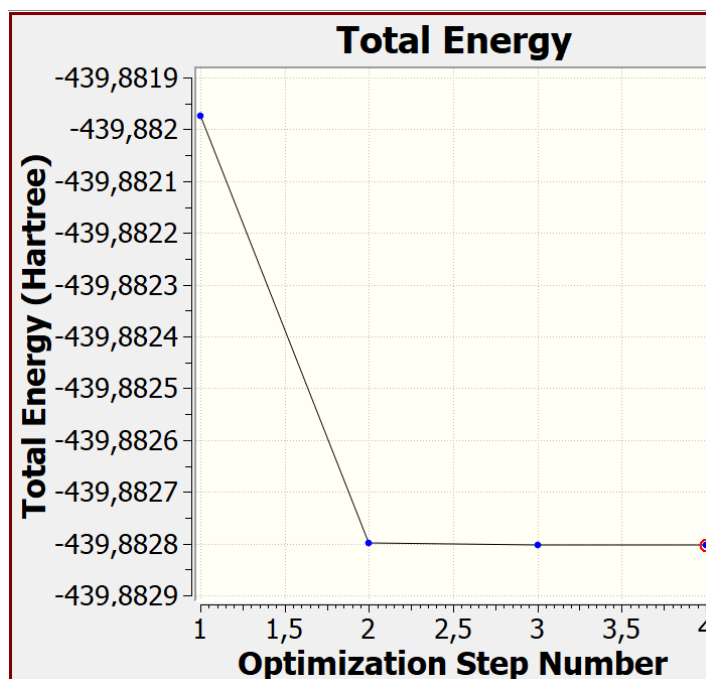


Fig. 4.16 Product optimization

Thus, a stable structure of the reactants and products was obtained. After that, the transition state can be calculated. The number of iterations in product optimization is minimal, since a search for a local minimum was previously carried out using a more simplified basis.

4.4.2 PES scanning

Scanning is done to suggest the structure of the transition state. In turn, this calculation is rough. Scanning is the calculation of the total energy at PES by varying several parameters. The variable in the reaction under study will be the length of C-S bond in the methanethiol molecule, since it is assumed to be broken. In order to facilitate the calculations, C-H and S-H bonds will be fixed, and the protons will move freely. The scan result is shown in Figure 4.17.

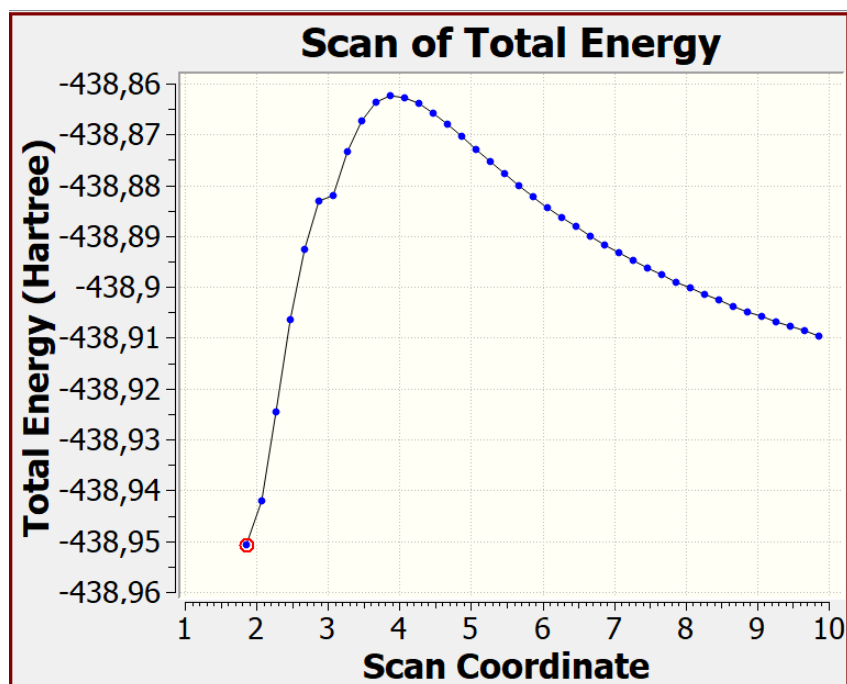


Fig. 4.17 The result of scanning the reaction

The scan result demonstrates that there is a maximum structure on PES which can correspond to the structure of the transition state. The geometry corresponding to the maximum on PES is shown in Figure 4.18.

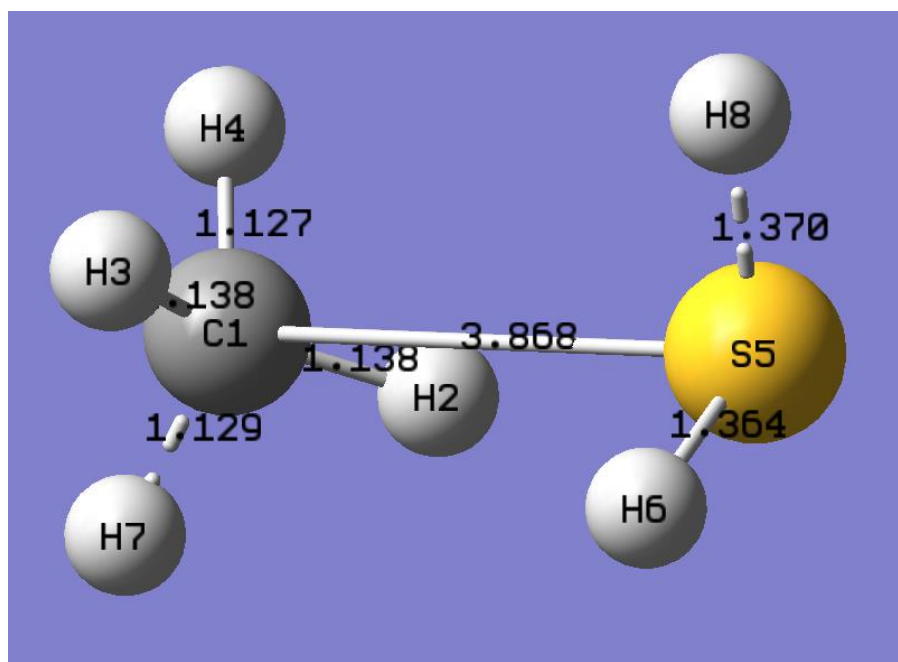


Fig. 4.18 Geometry of the maximum on the PES

It can be seen from the figure that the length C-S is removed by 3,868 Å, while at the local minimum it has a value of 1,868 Å. Also, protons are located at the distance of 1,129 and 1,370 Å. This structure can be used to calculate the transition state.

4.4.3 Calculation of the transition state

The transition state is a structure where some bonds are weakened, while others begin to form. It is an intermediate stage before the formation of products. Based on the results of the calculation, the geometry TS was determined, which is shown in Figure 4.19.

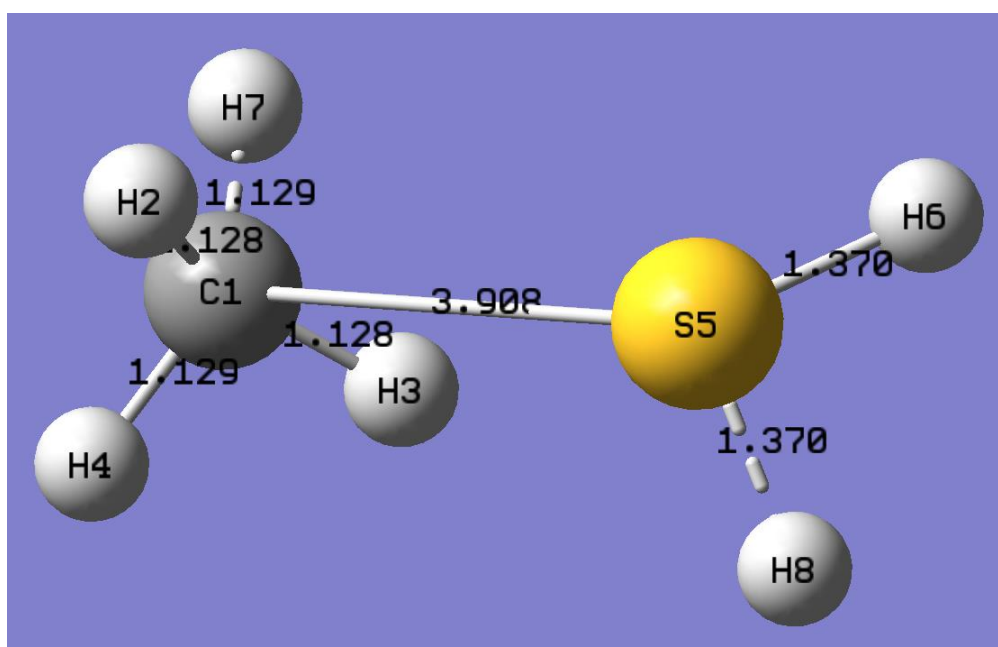


Fig. 4.19 Geometry TS

C-S bond was 3,908 Å. However, the completed calculation of TS does not guarantee that this structure corresponds to the transition state. One of the criteria for the correspondence of this geometry to the activated complex is the presence of one negative vibration frequency. The frequency calculation results are shown in Figure 4.20.

	Mode #	Frequency	Infrared
1	1	-133.33	1.6450
2	2	35.97	23.6677
3	3	98.82	1.7888
4	4	178.35	18.7150
5	5	280.51	16.8455
6	6	298.69	79.8381
7	7	589.33	255.6077
8	8	715.88	308.1489
9	9	1059.13	1092.2173
10	10	1163.55	1259.3905
11	11	1226.63	13.7200
12	12	1498.58	0.0046
13	13	2559.50	343.9248
14	14	2571.84	109.3424
15	15	2675.52	117.0511
16	16	2750.64	733.7600

Fig. 4.20 TS frequencies

The results show the presence of only one negative frequency, which corresponds to a break in C-S bond. The calculation of TS was carried out under aquathermolysis conditions at the temperature of 573 K and the pressure of 7000 kPa.

4.4.4 IRC check

In the previous chapter, one negative frequency was defined for the activated complex. However, this condition is necessary but not sufficient. Another condition is the descent from TS to the valley of reactants and products. In this case, structures similar to the starting substances and products should be obtained. In addition, there is a possibility that the reaction proceeds with the formation of several TS, and it is necessary to determine a local minimum before the next maximum. The result of IRC process is shown in Figure 4.21.

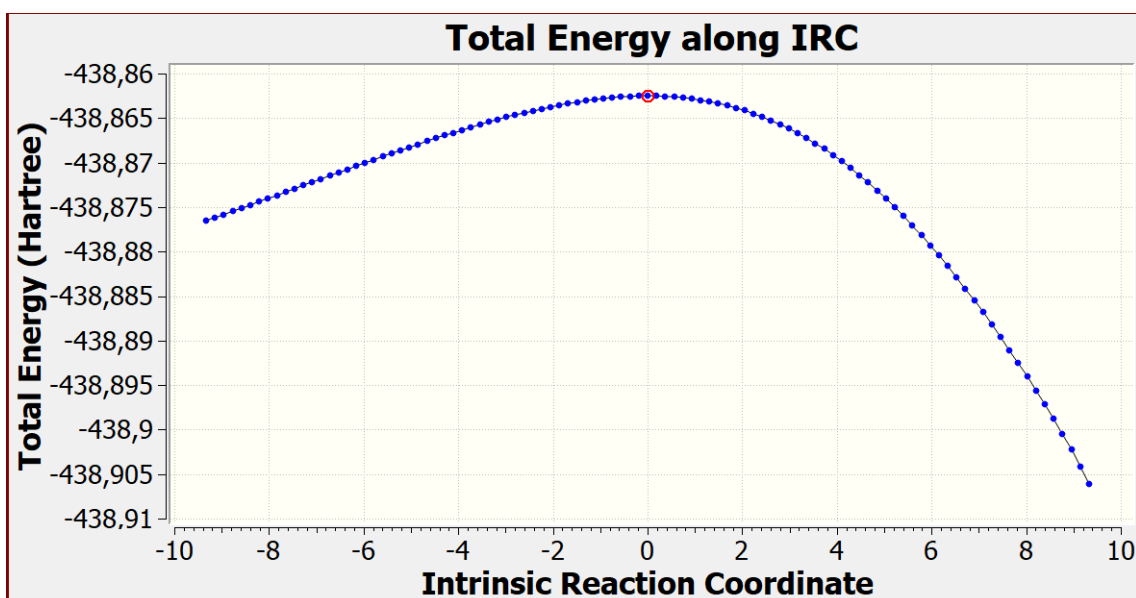


Fig. 4.21 IRC process

The red dot in this graph corresponds to the TS geometry, and the minimum correspond to the reactants and products. The structure of the minimum is shown in Figures 4.22 and 4.23.

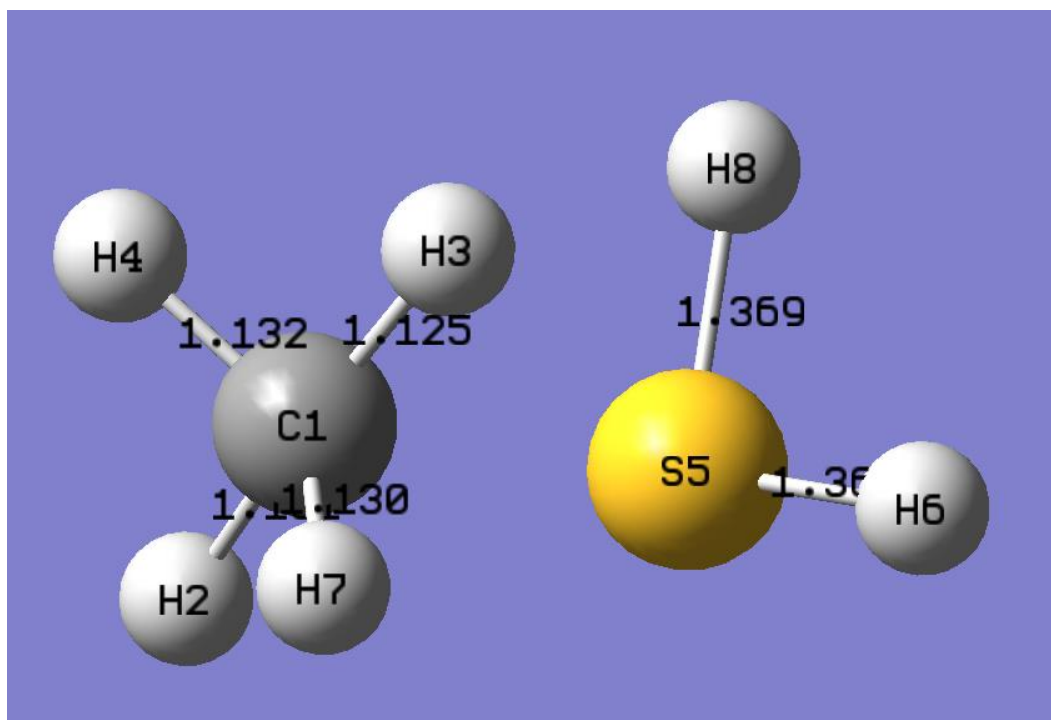


Fig. 4.22 Reactants

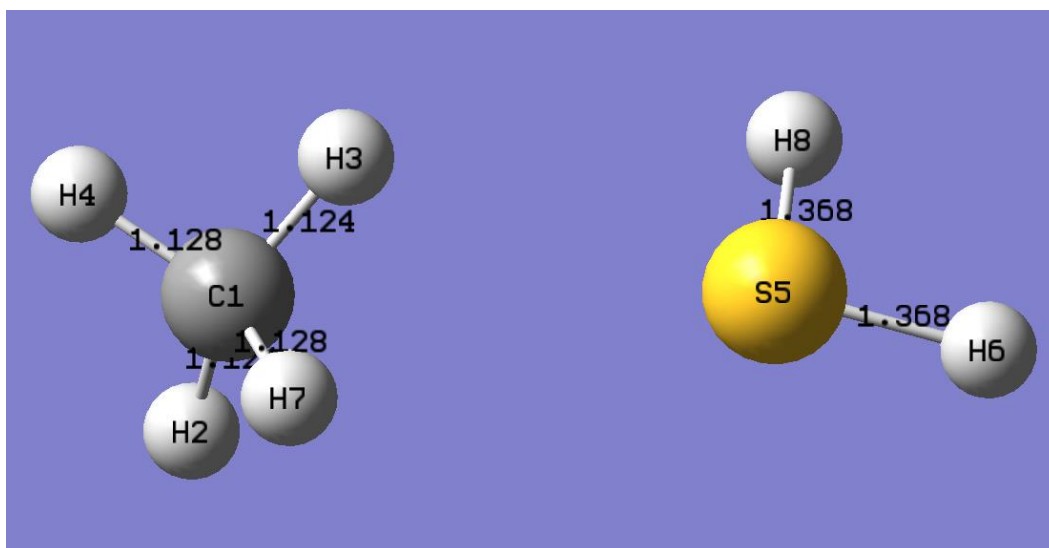


Fig. 4.23 Products

C-S bond in the reactants is 2,4 Å, in TS 3,9 Å and in the products 5,4 Å. These data confirm the correctness of the determination of TS structure and the presence of only one maximum.

4.4.5 Calculation of activation energy and rate constant

While calculating TS, the second derivatives are also calculated. Therefore, frequency calculations for reactants are required. The output file contains thermodynamic functions (Table 4.5).

Table 4.5

Thermodynamic functions

Structure	ΔH , hartree	ΔG , hartree	ΔS , cal/(mol·K)
TS	-438,79224	-438,867944	82,906
Reactants (R ₁)	-438,875648	-438,939317	69,725

Enthalpy of activation and Gibbs free energy:

$$\begin{aligned} \Delta H^\ddagger &= \Delta H(\text{TS}) - \Delta H(\text{R}_1) = -438,79224 - (-438,875648) = 0,083 \text{ hartree} \\ &= 218,9 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^\ddagger &= \Delta G(\text{TS}) - \Delta G(\text{R}_1) = -438,867944 - (-438,939317) = 0,071 \text{ hartree} \\ &= 187,4 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Activation energy:

$$E_a = \Delta H^\ddagger + nRT = 218,9 + 2 \cdot 0,00831 \cdot 573 = 228,51 \text{ kJ/mol}$$

Rate constant:

$$k_t = \frac{K_b T}{h} e^{\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 573}{6,62 \cdot 10^{-34}} e^{\left(-\frac{187,4}{0,00831 \cdot 573}\right)} = 9,68 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

References

1. Lysogorskiy, Y. V. Initial steps in reactions of aquathermolysis of cyclohexyl phenyl sulfide by means of ab initio calculations / Y.V. Lysogorskiy, R.M. Aminova, D.A. Tayurskii // Computational & Theoretical Chemistry. – 2016. – Vol. 1078. – P. 138–145 (in Russian).
2. Homolytic C-H and N-H Bond Dissociation Energies of Strained Organic Compounds / Yong Feng, Lei Liu, Jin-Ti Wang [et al.] // J. Org. Chem. – 2004. Vol.69. – P.3129-3138.
3. Tsyshevsky, R. V. Quantum-chemical calculations of mechanisms of chemical reactions / R. V. Tsyshevsky, G. G. Garifzyanova, G. M. Khrapkovsky. – Kazan, 2012. – 86 p. – ISBN 978-5-7882-1301-9 (in Russian).