

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 18.04.01 Химическая технология  
 ООП Химическая технология топлива и газа  
 Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

### ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА МАГИСТРАНТА

Тема работы
<b>Моделирование процесса гидроочистки с учетом превращения сера- и азотсодержащих соединений</b>

УДК 665.753.4.094.25

Обучающийся:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ12	Хертек Чай-Суу Экер-ооловна		

**Руководитель ВКР**

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

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Креницына Зоя Васильевна	К.Т.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

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

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП, должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОХИ ИШПР	Ивашкина Елена Николаевна	Д.Т.Н.		

**Запланированные результаты обучения по образовательной  
программе «Химическая технология топлива и газа»  
(направление подготовки 18.04.01 «Химическая технология»)**

<b>Код компетенции СУОС</b>	<b>Наименование компетенции СУОС (самостоятельно устанавливаемого образовательного стандарта)</b>
<b>Общекультурные (универсальные) компетенции</b>	
УК(У)-1	Способность осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, выработать стратегию действия
УК(У)-2	Способность управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла
УК(У)-3	Способность организовывать и руководить работой команды, выработывая командную стратегию для достижения поставленной цели
УК(У)-4	Способность применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном(ых) языке(ах), для академического и профессионального взаимодействия
УК(У)-5	Способность анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия
УК(У)-6	Способность определять и реализовывать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки
<b>Общепрофессиональные компетенции</b>	
ОПК(У)-1	Готовность к коммуникации в устной и письменной формах на русском и иностранном языках для решения задач профессиональной деятельности
ОПК(У)-2	Готовность руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия
ОПК(У)-3	Способность к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов в соответствии с направлением и профилем подготовки
ОПК(У)-4	Готовность к использованию методов математического моделирования материалов и технологических процессов, к теоретическому анализу и экспериментальной проверке теоретических гипотез
ОПК(У)-5	Готовность к защите объектов интеллектуальной собственности и коммерциализации прав на объекты интеллектуальной собственности
<b>Профессиональные компетенции</b>	
ПК(У)-1	Способность организовывать самостоятельную и коллективную научно-исследовательскую работу, разрабатывать планы и программы проведения научных исследований и технических разработок, разрабатывать задания для исполнителей
ПК(У)-2	Готовность к поиску, обработке, анализу и систематизации научно-технической информации по теме исследования, выбору методик и средств решения задачи
ПК(У)-3	Способность использовать современные приборы и методики, организовывать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и анализировать их результаты
<b>Дополнительные профессиональные компетенции (профессиональные компетенции, установленные университетом)</b>	
ДПК(У)-1	Готовность к решению профессиональных производственных задач – контролю технологического процесса, разработке параметров проведения технологического процесса, разработке технологических расходных коэффициентов сырья и материалов, энергоресурсов, к выбору основного и вспомогательного оборудования
ДПК(У)-2	Способность использовать математические модели и пакеты прикладных программ для описания и прогнозирования различных явлений
ДПК(У)-3	Способность проводить технологические и технические расчеты по проектам, технико-экономический анализ проекта
ДПК(У)-4	Способность разрабатывать учебно-методическую документацию для реализации образовательных программ



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  
Специальность 18.04.01 Химическая технология  
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

Ивашкина Е.Н.

(Подпись)

(Дата)

(Ф.И.О.).

### ЗАДАНИЕ

#### на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Выпускной квалификационной работы магистра (ВКР бакалавра/ ВКР специалиста/ ВКР магистра)
--

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ12	Хертек Чай-Суу Эжер-ооловне

Тема работы:

<b>Моделирование процесса гидроочистки с учетом превращения сера- и азотсодержащих соединений</b>	
Утверждена приказом директора ИШПР (дата, номер)	от 30.01.2023 г. № 30-97/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	01.06.2023 г.
--	---------------

#### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<b>Исходные данные к работе</b>	Данные мониторинга установки гидроочистки Л-24/6, образец дизельного топлива.
<b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b>	<p>1 Теоретические основы процесса гидроочистки</p> <p>1.1 Процессы гидроочистки в структуре НПЗ в России</p> <p>1.2 Назначение процесса гидроочистки</p> <p>1.3 Сырье и продукты процесса гидроочистки</p> <p>1.4 Общие сведения о химических реакциях процесса гидроочистки</p> <p>1.5 Общие сведения о катализаторах процесса гидроочистки</p> <p>1.6 Параметры, влияющие на процесс гидроочистки</p> <p>2 Экспериментальная часть</p> <p>2.1 Объекты исследования</p> <p>2.2 Характеристика сырья и продукта процесса</p> <p>2.3 Физико-химические методы исследования</p> <p>3 Результаты и обсуждение</p> <p>3.1 Мониторинг установки гидроочистки</p>

	дизельного топлива Л-24/6 3.2 Результаты изменения сернистых и азотистых соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива 4 Построение математической модели процесса гидроочистки 4.1 Формализованная схема превращений 4.2 Построение кинетической модели процесса гидроочистки 4.3 Проверка модели на адекватность 5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение 6 Социальная ответственность
--	--

**Перечень графического материала**

Нет

**Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы**

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

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

Назначение процесса гидроочистки, сырье и продукты процесса гидроочистки, общие сведения о катализаторах процесса гидроочистки, общие сведения о химических реакциях процесса гидроочистки

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	01.02.2023 г.
---	---------------

**Задание выдал руководитель:**

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

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ12	Хертек Чай-Суу Экер-ооловна		

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 18.04.01 Химическая технология  
 Уровень образования Магистратура  
 Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии  
 Период выполнения 2022/2023 учебный год

Форма представления работы:

<b>Выпускная квалификационная работа магистра</b> (ВКР бакалавра/ ВКР специалиста/ ВКР магистра)
---

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН**  
**выполнения выпускной квалификационной работы**

Обучающегося:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
2ДМ12	Хертек Чай-Суу Эжер-ооловны

Тема работы:

<b>Моделирование процесса гидроочистки с учетом превращения сера- и азотсодержащих соединений</b>
---

Срок сдачи студентом выполненной работы:	01.06.2023 г.
--	---------------

Дата Контроля	Название раздела (модуля)/ вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01.03.2023 г.	Введение	10
15.03.2023 г.	Теоретические основы процесса гидроочистки: процессы гидроочистки в структуре НПЗ в России; назначение процесса гидроочистки; сырье и продукты процесса гидроочистки; общие сведения о химических реакциях процесса гидроочистки; общие сведения о катализаторах процесса гидроочистки; параметры, влияющие на процесс гидроочистки.	15
01.04.2023 г.	Экспериментальная часть: объекты исследования; методика каталитической переработки; характеристика сырья и продукта процесса; физико-химические методы исследования (определение общей серы, анализ сернистых соединений методом газо-жидкостной хроматографии, метод определения общего азота, методика выделения азотистых оснований, элементный анализ, определение основного азота).	15
15.04.2023 г.	Результаты и обсуждение: мониторинг установки гидроочистки дизельного топлива Л-24/6; результаты изменения сернистых и азотистых соединений в процессе гидроочистки ДТ.	20
01.05.2023 г.	Построение математической модели процесса	20

	гидроочистки: формализованная схема превращений; построение кинетической модели процесса гидроочистки; проверка модели на адекватность.	
20.05.2023 г.	Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение». Раздел «Социальная ответственность».	10
01.06.2023 г.	Выводы	10

**СОСТАВИЛ:**

**Руководитель ВКР**

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

**СОГЛАСОВАНО:**

**Руководитель ООП**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОХИ ИШПР	Ивашкина Елена Николаевна	Д.Т.Н.		

**Обучающийся**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ12	Хертек Чай-Суу Экер-ооловна		

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

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
2ДМ12	Хертек Чай-Суу Экер-ооловне

<b>Школа</b>	<b>Инженерная школа природных ресурсов</b>	<b>Отделение школы (НОЦ)</b>	<b>Отделение химической инженерии</b>
<b>Уровень образования</b>	Магистратура	<b>Направление/специальность</b>	18.04.01 «Химическая технология»

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

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Стоимость ПО: 24800 руб.; Размер оклада руководителя проекта: 39300 руб., Размер оклада дипломника: 26300 руб.
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	Число календарных дней в году – 365; Продолжительность выполнения ВКР – 4 месяца; Дополнительная заработная плата – 12 % от основной.
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Отчисления на социальные нужды во внебюджетные фонды – 30 %

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

1. <i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	Проведение предпроектного анализа; Инициализация проекта; Планирование управления проектом.
2. <i>Разработка устава научно-технического проекта</i>	Планирование комплекса работ на создание проекта, построение графика выполнения работ.
3. <i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	Расчет материальных затрат на разработку проекта, заработной платы, дополнительных расходов.
4. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности.

**Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):**

1. Сегментирование рынка
2. Причинно-следственная диаграмма Исикавы
3. Иерархическая структура работ проекта
4. Календарный план-график проведения НИОКР по теме
5. Проектная структура проекта

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

**Задание выдал консультант:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
доцент ОСГН	Креницына Зоя Васильевна	к.т.н., доцент		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
2ДМ12	Хертек Чай-Суу Экер-ооловна		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

<b>Группа</b> 2ДМ12		<b>ФИО</b> Хертек Чай-Суу Экер-ооловне	
<b>Школа</b>	<b>Инженерная школа природных ресурсов</b>	<b>Отделение (НОЦ)</b>	<b>Отделение химической инженерии</b>
<b>Уровень образования</b>	магистратура	<b>Направление/специальность</b>	18.04.01 «Химическая технология»

Тема ВКР:

<b>Моделирование процесса гидроочистки с учетом превращения сера- и азотсодержащих соединений</b>	
<b>Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:</b>	
<p><b>Введение:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика) и области его применения.</li> <li>– Описание рабочей зоны (рабочего места) при разработке проектного решения/при эксплуатации</li> </ul>	<p><i><b>Объект исследования</b> – установка гидроочистки дизельного топлива</i></p> <p><i><b>Методика исследования</b> – математическое моделирование</i></p> <p><i><b>Рабочая зона</b> – компьютерный класс, технологическая зона</i></p> <p><i><b>Область применения</b> – предприятия нефтепереработки, научные институты, проектные организации</i></p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p><b>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности при разработке проектного решения:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</li> </ul>	<p>- "Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 31.12.2014)</p> <p>-организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны: технический перерыв, проветривание, полная изоляция от производственных источников шума и вибрации.</p>
<p><b>2. Производственная безопасность при разработке проектного решения:</b></p> <p>2.1. Анализ выявленных вредных производственных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой;</li> <li>– действие фактора на организм человека;</li> <li>– приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ);</li> <li>– предлагаемые средства защиты; (сначала коллективной защиты, затем индивидуальные защитные средства).</li> </ul> <p>2.2. Анализ выявленных опасных производственных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– механические опасности (источники,</li> </ul>	<p>2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов при разработке научного исследования (компьютерный класс) [СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03]:</p> <p>-микроклиматические условия (температура воздуха; выделение в воздух рабочей зоны ряда химических веществ; влажность воздуха; отсутствие или недостаток естественного света; недостаточная искусственная освещенность рабочей зоны; повышенная яркость света)[СНиП 23-05-95; СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03; СанПиН 2.2.4.548-96; СанПиН 2.2.4.1294-03; ГН 2.2.5.1313- 03; СанПиН 2.1.2.729-99; ГОСТ 30494-2011]</p> <p>-электробезопасность (напряжение в электрической цепи, замыкание; статическое электричество; электромагнитные излучения; напряженность электрического поля)[ГОСТ 12.1.002–84; ГОСТ 12.4.124-83]</p> <p>-психофизические факторы (повышенная контрастность; прямая и отраженная блескость; зрительное напряжение; монотонность трудового процесса;</p>



<p>средства защиты;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– термические опасности (источники, средства защиты);</li> <li>– электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты);</li> <li>– пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).</li> </ul>	<p><i>нервноэмоциональные перегрузки)[ГОСТ 12.0.003-74]</i></p> <p><i>2.2 Анализ выявленных вредных и опасных факторов при эксплуатации научного исследования (технологическая зона):</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- выделение вредных веществ (оксид азота, сероводород, оксид углерода, непрореагировавшие углеводороды)[ГОСТ 12.1.007-76]</li> <li>- механические опасности</li> <li>- термические опасности</li> <li>-движущиеся машины и механизмы [ГОСТ 12.4.011-89]</li> <li>-электробезопасность[ГОСТ Р 12.1.019-2009] - пожаровзрывобезопасность[ГОСТ Р 22.0.01- 94]</li> </ul>
<p><b>3. Экологическая безопасность при разработке проектного решения:</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- химическое загрязнение водотоков;</li> <li>- отходы;</li> <li>-разработаны решения по обеспечению экологической безопасности</li> </ul>
<p><b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях при разработке проектного решения:</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения: прекращение подачи сырья и свежего водородсодержащего газа; остановка циркуляционного компрессора; прекращение подачи электроэнергии; разгерметизация аппаратов, работающих под давлением; нарушения в системах канализации</li> <li>- действия в результате возникшей ЧС и меры по ликвидации ЧС: порядок действия персонала в условиях ЧС.</li> </ul>

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

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Сечин Андрей Александрович	к.т.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ12	Хертек Чай-Суу Эжер-ооловна		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 127 страниц, 25 рисунков, 38 таблиц, 38 источников, 1 приложение.

Ключевые слова: гидроочистка, математическое моделирование, дизельное топливо, превращение сера- и азотсодержащих соединений, водородсодержащий газ, мониторинг, кинетическая модель.

Объектом исследования является установка гидроочистки дизельного топлива Л-24/6.

Цель данной работы – математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива с учетом превращения сера- и азотсодержащих соединений.

Для достижения этой цели в процессе исследования были поставлены и выполнены задачи: изучен процесс гидроочистки; проведен мониторинг данных с установки Л-24/6; проведены эксперименты, направленные на установление сера- и азотсодержащих соединений в образцах дизельного топлива; составлена формализованная схема превращения сернистых и азотистых соединений, на основе которой составлена кинетическая модель процесса гидроочистки с учетом превращения сера- и азотсодержащих соединений; проведена проверка математической модели на адекватность.

Область применения: нефтеперерабатывающие заводы, исследовательские институты.

## Обозначения и сокращения

В данной магистерской диссертации применены следующие обозначения и сокращения:

ГО – гидроочистка;

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;

ВСГ – водородсодержащий газ;

ЦВСГ – циркулирующий водородсодержащий газ;

МАУ – моноароматические углеводороды;

АО – азотистые основания;

АС – азотистые соединения;

СС – серосодержащие соединения;

УВ – углеводороды;

ДАУ – диароматические углеводороды;

ПАУ – полиароматические углеводороды;

ДТ – дизельное топливо;

ГФУ – газофракционирующая установка;

БТ – бензотиофен;

ДБТ – дибензотиофен;

АКМ – алюмо-кобальт-молибденовый;

АНМ – алюмо-никель-молибденовый;

МЭА – моноэтаноламин;

АВО – аппарат воздушного охлаждения;

ГСС – газосырьевая смесь;

ГЖХ – газожидкостная хроматография;

ПФД – пламенно-фотометрического детектора

ИСР – иерархическая структура работ;

ПЭВМ - персональная электронно-вычислительная машина; Э

МП – электромагнитные поля;

ПДК – предельно-допустимая концентрация;

ЧС – чрезвычайная ситуация.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	15
1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ.....	18
1.1 Процессы гидроочистки в структуре НПЗ в России .....	18
1.2 Назначение процесса гидроочистки.....	20
1.3 Сырье и продукты процесса гидроочистки .....	21
1.4 Общие сведения о химических реакциях процесса гидроочистки .....	22
1.4.1 Гидрогенолиз сероорганических соединений.....	23
1.4.2 Гидрогенолиз азоторганических соединений .....	26
1.4.3 Гидрогенолиз кислородсодержащих соединений .....	27
1.4.4 Гидрогенолиз углеводородных компонентов .....	27
1.5 Общие сведения о катализаторах процесса гидроочистки.....	28
1.5.1 Состав катализаторов .....	30
1.5.2 Регенерация катализатора ГО.....	33
1.6 Параметры, влияющие на процесс гидроочистки .....	34
1.6.1 Температура реакций.....	35
1.6.2 Давление .....	36
1.6.3 Скорость подачи сырья .....	37
1.6.4 Кратность водорода к сырью и скорость циркуляции .....	38
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	39
2.1 Объект исследования .....	39
2.1.2 Промышленная установка гидроочистки дизельного топлива Л-24/6	39
2.1.2.1 Используемые катализаторы установки ГО.....	42
2.1.2.2 Загрузка реактора.....	44
2.2 Характеристика сырья и продукта процесса.....	44
2.3 Физико-химические методы исследования .....	47
2.3.1 Определение общей серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии .....	47

2.3.2 Анализ сернистых соединений методом газо-жидкостной хроматографии .....	48
2.3.3 Метод определения общего азота .....	49
2.3.4 Методика выделения азотистых оснований.....	50
2.3.5 Элементный анализ.....	51
2.3.6 Определение основного азота .....	52
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ .....	54
3.1 Мониторинг установки гидроочистки дизельного топлива Л-24/6.....	54
3.2 Результаты изменения СС и АС в процессе гидроочистки ДТ.....	58
4 ПОСТРОЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ.....	62
4.1 Формализованная схема превращений .....	62
4.2 Построение кинетической модели процесса гидроочистки .....	65
4.3 Проверка модели на адекватность .....	68
5 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	70
5.1 Предпроектный анализ .....	70
5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования .....	71
5.1.2 Диаграмма Исикавы.....	72
5.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации .....	74
5.1.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования .....	75
5.2 Инициация проекта .....	75
5.2.1 Цели и результат проекта.....	76
5.2.2 Организационная структура проекта.....	77
5.2.3 Ограничения и допущения проекта .....	78
5.3 Планирование управления научно-техническим проектом .....	78
5.3.1 Иерархическая структура работ проекта.....	78
5.3.2 Контрольные события проекта.....	79
5.3.3 План проекта .....	80

5.4 Бюджет научного исследования.....	82
5.5 Организационная структура проекта.....	87
5.6 Матрица ответственности.....	88
5.7 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования..	88
5.7.1 Оценка сравнительной эффективности исследования.....	89
6. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	92
6.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности...	92
6.2 Производственная безопасность.....	93
6.2.1 Анализ вредных воздействий на рабочем месте.....	93
6.2.2 Анализ опасных воздействий на производстве.....	100
6.3 Экологическая безопасность.....	103
6.3.1 Мероприятия по охране окружающей среды.....	104
6.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	107
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	110
Приложение А.....	115

## ВВЕДЕНИЕ

Нефтеперерабатывающая промышленность является одной из ключевых отраслей в мировой экономике. В связи с растущими требованиями к экологической безопасности и качеству нефтепродуктов, разработка и оптимизация технологических процессов, таких как гидроочистка, становится актуальной задачей. Гидроочистка – это процесс очистки углеводородных фракций от нежелательных примесей, в частности, сера- и азотсодержащих соединений.

Окислы азота ( $\text{NO}_x$ ) и серы ( $\text{SO}_x$ ), содержащиеся в выхлопных газах сжигаемого топлива, оказывают вредное влияние на окружающую среду и здоровье людей. Поэтому в странах с развитой экономикой в настоящее время действуют строгие нормы на выбросы вредных веществ в атмосферу и качество дизельного топлива. Процесс гидроочистки дизельных топлив способствует снижению содержания серы в гидрогенизате и других примесей в топливе, тем самым повышая его качество и значительно продлевая срок службы двигателей и уменьшать расход топлива. К тому же, процесс гидроочистки дизельного топлива может быть использован для переработки отработанного топлива, что помогает решить проблему утилизации этих отходов и повысить эффективность использования ресурсов. Следовательно, процесс гидроочистки дизельных топлив является важным не только с экологической точки зрения, но и с экономической стороны, поскольку позволяет повысить эффективность использования топливных ресурсов и продлить срок службы двигателей.

**Актуальность** исследования гидроочистки дизельного топлива заключается в улучшении качества целевого продукта, то есть снижении содержания серы и азота в продукте-гидрогенизате, которое необходимо контролировать в течение процесса. Во всем мире ведется активная работа по ужесточению экологических стандартов для всех видов топлива.

Например, по стандартам для ЕВРО-3 норма содержания серы 350 мг/кг, а для ЕВРО-5 — уже 10 мг/кг.

**Целью** данной работы является создание математической модели процесса гидроочистки с учетом превращения сера- и азотсодержащих соединений. Модель должна позволять проводить анализ и оптимизацию процесса гидроочистки, что впоследствии может быть использовано для улучшения качества гидрогенизата.

Для достижения поставленной цели, в работе предполагается решить следующие задачи:

1. Провести мониторинг данных с установки гидроочистки дизельного топлива Л-24/6 и сделать вывод о работе установки за данный период (январь-март 2022).
2. Изучить методы анализа дизельных фракций и определить содержание сернистых и азотистых соединений в образце дизельного топлива до и после гидроочистки.
3. На основе литературных и экспериментальных данных составить формализованную схему превращения процесса гидроочистки дизельного топлива.
4. Составить кинетическую математическую модель процесса.
5. Проверить модель на адекватность с использованием данных мониторинга установки гидроочистки Л-24/6.

**Объектом исследования** является промышленная установка гидроочистки дизельного топлива Л-24/6.

**Методы исследования:** при анализе серосодержащих соединений использовали физико-химические методы исследования: газожидкостная хроматография (ГЖХ) и для определения общей серы использовали метод энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии, а для идентификации азотсодержащих соединений использовали комплекс методов: определение содержания азота с помощью хемиллюминесценции и



функциональный анализ определения основного азота, методику выделения АО согласно [20].

**Научная новизна работы** заключается в дополнении существующей математической модели превращениями индивидуальных групп сера- и азотсодержащих соединений.

**Практическая значимость работы:** применение математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива позволит проводить исследования процесса гидроочистки с подбором оптимальных технологических условий процесса.

# 1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ

## 1.1 Процессы гидроочистки в структуре НПЗ в России

На данный момент Россия занимает второе место по добыче нефти среди стран-лидеров. Нефтяная промышленность России включает: 34 ключевых НПЗ и 230 мини-НПЗ [1]. На рисунке 1 представлен объем производств нефтепродуктов в РФ за 2019 год.

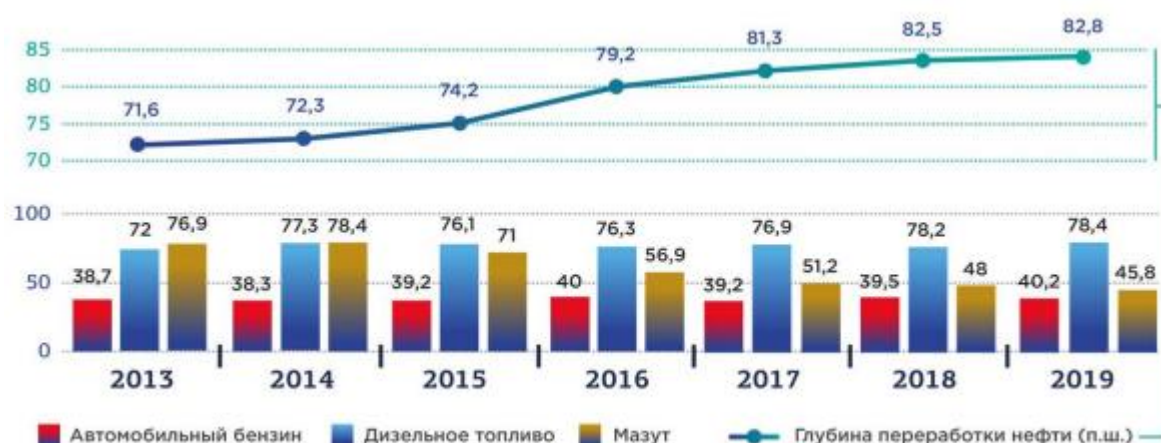


Рисунок 1 – Объем производства основных видов нефтепродуктов, млн т

Как видно из рисунка 1, доля мазута с каждым годом идет на уменьшение, а доля автомобильного бензина и дизельного топлива возрастает. Общий объем выпуска дизельного топлива по итогам 2019 года повысился на 1,2% и составляет 78,4 млн т, что является рекордным с 1990 года. Следовательно, объем производства и потребления дизельного топлива растет с каждым годом. За заданный год экспорт нефтепродуктов из страны составил 142,9 млн т (рисунок 2).

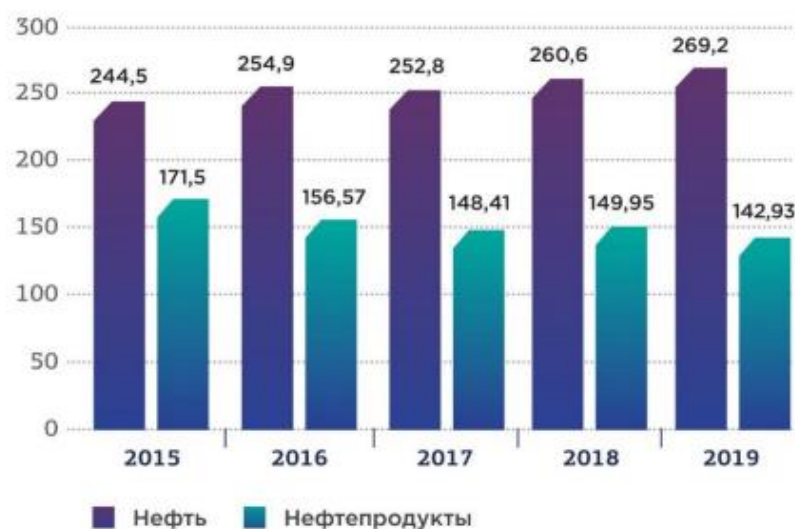


Рисунок 2 – Соотношение экспорта нефти и нефтепродуктов из России за 2015-2019 гг., млн т

В России стратегически важным и самым крупнотоннажным процессом современных нефтеперерабатывающих предприятий является процесс гидроочистки. Как видно из рисунка 3, за 2020 г на долю гидроочистки средних дистиллятов приходилось 64% мощностей облагораживающих процессов, каталитического риформинга – 20%, изомеризации – 7%, гидроочистки нефти – 7%, алкилирования – 2%.

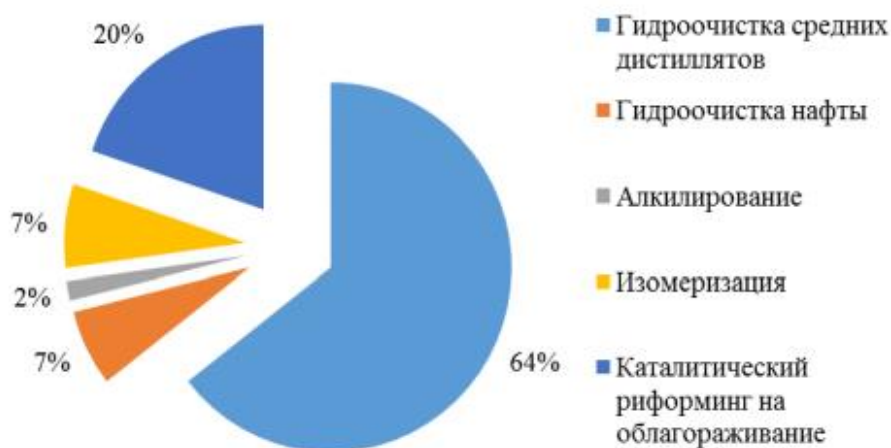


Рисунок 3 – Мощности облагораживающих процессов на НПЗ РФ к 2020 г

Спрос на средние дистилляты стабильно повышается с каждым годом (рис. 4). По данным оценки международного энергетического агентства

спрос на средние дистилляты не будет терять актуальности и неизменно останется высоким в ближайшие годы [2]. Такая особенность связана в связи с ускоренными темпами роста энергетики в развивающихся странах мира. Стоит подчеркнуть, что ДТ обладает наибольшим спросом среди средних дистиллятов.

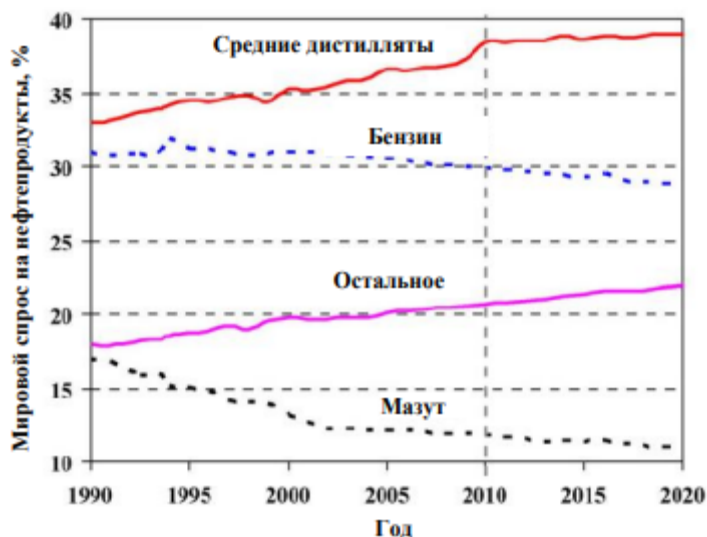


Рисунок 4 – Развитие спроса на средние дистилляты в мире за 1990-2020 гг.

Причиной резкого развития данного процесса послужили экологические требования, так как при сжигании топлива в окружающую среду выбрасывается большое количество токсичных газовых выбросов, оказывающие вред здоровью человека. В последнее время во всех странах наблюдается ужесточение требований к качеству ДТ и прослеживается тенденция к снижению содержания серы.

## 1.2 Назначение процесса гидроочистки

Целью гидроочистки является удаление примесей, таких как сера, азот, кислород и металлы, а также насыщение олефинов и ароматических углеводородов.

Процесс позволяет получать дизельное топливо высокого качества, отвечающим всем требованиям существующего стандарта и экологических норм (ГОСТ 32511-2013 Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия).

Выбор катализатора процесса гидроочистки является крайне важным этапом процесса. Требования, предъявляемые к катализаторам процесса ГО: высокая активность при гидрогенолизе сера- и азотсодержащих соединений, селективность в реакциях гидрообессеривания, высокая механическая прочность, стойкость к отравлению ядами.

В результате процесса ГО изменяются свойства целевого продукта, повышается его качество. Качество продукта сопровождается уменьшением примесей S, N, олефинов, ПАУ; улучшением цвета; увеличением цетанового числа [3].

### **1.3 Сырьё и продукты процесса гидроочистки**

Сырьём процесса гидроочистки дизельных фракций являются прямогонные дизельные фракции, имеющие температуру кипения в пределах 180 – 330 °С, 180 – 360 °С и 240 – 360 °С.

Кроме прямогонной дизельной фракции в установку гидроочистки вовлекаются вторичное сырьё, такие как дистилят вакуумный, газойль с установки каталитического крекинга, компоненты автомобильных бензинов, газ водородсодержащий, водород очищенный и т.д. с установок вторичных процессов переработки нефти с количественным содержанием не более 30% от общего количества ДТ, поступившего на установку [4].

Содержание влаги в сырье должно быть не более 0,02 – 0,03 % мас. Высокое содержание влаги вызывает ряд проблем, влияющие на прочность катализатора, усиливается интенсивность коррозии, нарушает нормальный режим стабилизационной колонны.

Стабильный гидрогенизат является целевым продуктом процесса, его выход на установке ГО Л-24/6 составляет 95,3 % мас. Побочными продуктами процесса являются: сероводород (выход 0,1 – 1,5 % мас.), бензин-отгон (не более 3 % мас.), углеводородные газы, вода, аммиак. В дальнейшем, полученный из установки ГО сероводород направляется на установку производства серы с целью получения элементарной серы как

товарного продукта, а УВ газы направляются на газофракционирующую установку (ГФУ) для дальнейшего разделения.

Материальный баланс, рассчитанный при работе установки Л-24/6 на проектной мощности по данным, взятым из «Общей типовой записки установки Л-24/6» при переработке смеси первичных и вторичных дизельных фракций в соотношении 1:1 с содержанием серы до 1,5% масс представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Материальный баланс, рассчитанный при работе установки Л-24/6 на проектной мощности

<b>Наименование сырья, взятого в переработку</b>	<b>Количество, т/год</b>	<b>Количество, т/час</b>	<b>% выхода</b>
Смесевое дизельное топливо	1500000	179	100
Водородсодержащий газ	10500	1,25	0,7
<b>Итого:</b>	<b>1510500</b>	<b>180,25</b>	<b>100,7</b>
<b>Наименование продуктов, полученных после переработки</b>			
Топливо дизельное гидроочищенное	1438500	171,7	95,9
Отгон бензина	22500	2,67	1,5
Газ стабилизации	15000	1,78	1,0
Сероводородсодержащий газ	19500	2,31	1,3
Потери	15000	1,78	1,0
<b>Итого:</b>	<b>1510500</b>	<b>180,25</b>	<b>100,7</b>

#### 1.4 Общие сведения о химических реакциях процесса гидроочистки

Процесс гидроочистки дизельных фракций основан на реакциях гидрогенолиза в среде водорода. Гидрогенолиз – это реакция разрушения связей С–S, С–N, С–O и насыщение двойных связей (гидрирование). Гетеросоединения преобразуются в соответствующие углеводороды и сероводород, аммиак и воду, являющимися побочными продуктами процесса.

Механизмы превращения сера- и азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки включают следующие этапы:

Адсорбция – сера- и азотсодержащие соединения адсорбируются на активных центрах катализатора, что обеспечивает их взаимодействие с водородом и другими реагентами.

Реакция – адсорбированные сера- и азотсодержащие соединения реагируют с водородом в присутствии катализатора, образуя водородный сульфид, аммиак и соответствующие УВ.

Десорбция – продукты реакции, такие как водородный сульфид, аммиак и УВ, десорбируются с активных центров катализатора и перемещаются в газовую или жидкую фазу.

Диффузия – продукты реакции и нереагировавшие компоненты диффундируют между жидкой и газовой фазами, а также между катализатором и сырьем, обеспечивая непрерывное обновление реагентов на активных центрах катализатора и увлажнение продуктов реакции.

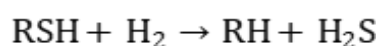
Гидроочистка включает в себя ряд химических реакций, направленных на удаление сера- и азотсодержащих соединений из нефтяных фракций. Рассмотрим подробнее основные реакции, происходящие в процессе гидроочистки.

#### **1.4.1 Гидрогенолиз сероорганических соединений**

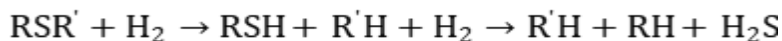
Основные реакции, протекающие в процессе гидроочистки серосодержащих соединений представляют собой гидрообессеривание. Гидрообессеривание – это процесс, в котором серосодержащие соединения, такие как тиофены, бензотиофены, дибензотиофены и меркаптаны, реагируют с водородом при повышенной температуре и давлении в присутствии катализатора.

Серосодержащие соединения, такие как тиофены и меркаптаны, преобразуются в процессе гидроочистки в сероводород и предельный УВ.

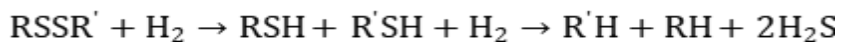
Реакция гидрирования меркаптанов до  $H_2S$  и соответствующего углеводорода [5]:



Гидрирование сульфидов осуществляется через образование меркаптанов [5]:

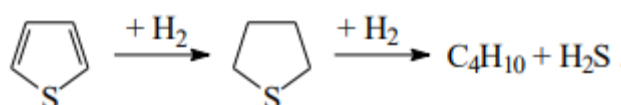


Дисульфиды аналогично, как и сульфиды:

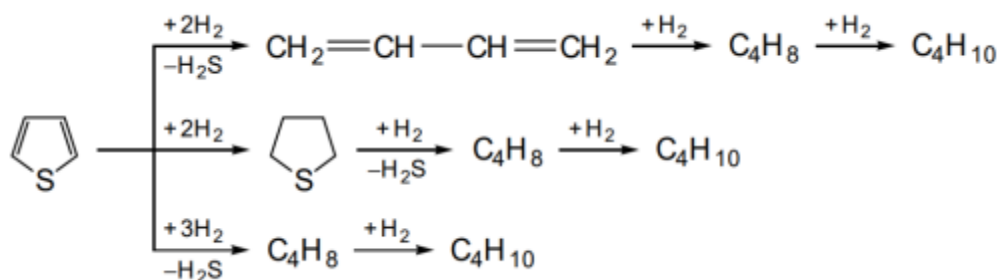


(гидродесульфуризация)

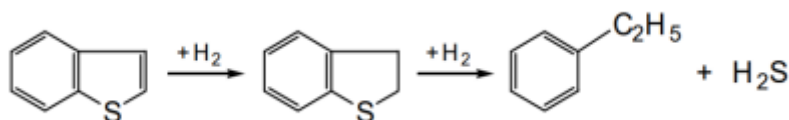
Циклические сульфиды, например, тиофан и теофен, гидрируются с образованием соответствующих алифатических углеводородов [5]:



В зависимости от условий протекания и природы катализатора тиофен может гидрироваться по трем направлениям [6]:

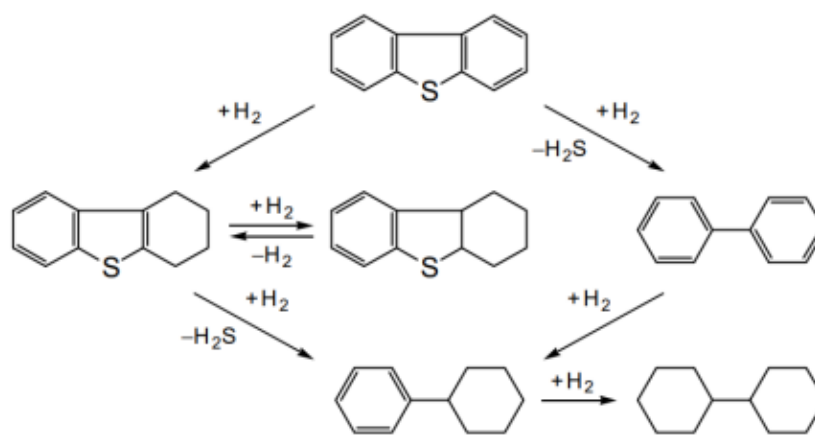


Гидрогенолиз тиофена при следующих условиях: давлении до 10 МПа и температуре равной 420 °С протекает на 90%. Для гидрогенолиза бензотиофена по тиофеновому механизму характерны три ступени реакции [6]:



Гидроочистка дибензотиофена протекает по следующему механизму [6]:





Относительная скорость гидронолиза S-содержащих соединений уменьшается в ряду: меркаптаны > дисульфиды > сульфиды  $\approx$  тиофаны > тиофены > бензотиофены > дибензотиофены [2,7,8,9]. В [9] представлена наглядная схема соотношения между строением серосодержащего соединения и реакционной способностью в процессе гидроочистки (рис. 5).

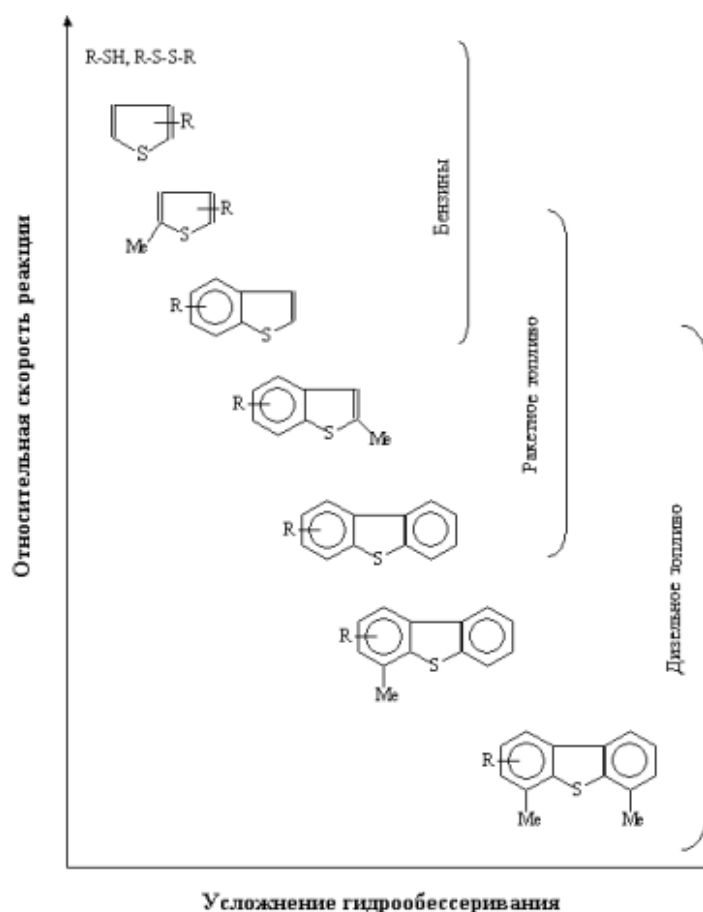


Рисунок 5 - Реакционная способность различных сероорганических соединений в процессе ГДС в зависимости от размера молекулы и от позиций алкильных заместителей [9]

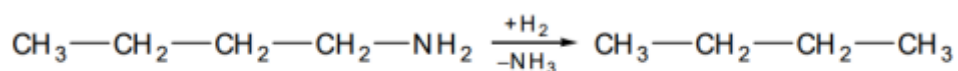
По рисунку 5 видно, что медленно протекают реакции ДБТ и его производных, т.е. чем больше молекулярная масса соединения, тем труднее проходит реакция гидрообессеривания.

### 1.4.2 Гидрогенолиз азоторганических соединений

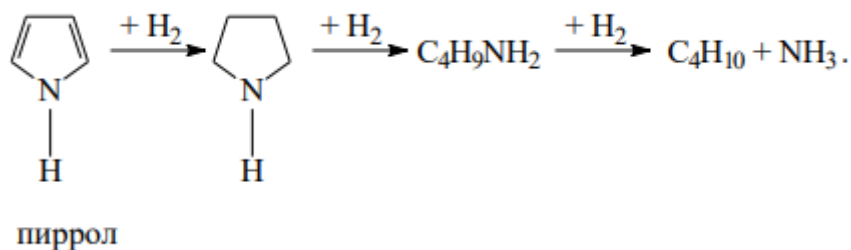
Азотистые соединения в сырье представлены в виде аминов, пирролов, пиридинов, хинола, карбазола. Органические соединения азота действуют как отравляющие вещества в катализаторах гидроочистки, в последующем образуя кокс, что негативно сказывается на оборудовании. В процессе ГО азот значительно труднее удаляется по сравнению с серой.

Азотистые соединения, такие как пиридины и пирролы, также подвергаются гидроочистке, в результате которой образуются аммиак (NH<sub>3</sub>).

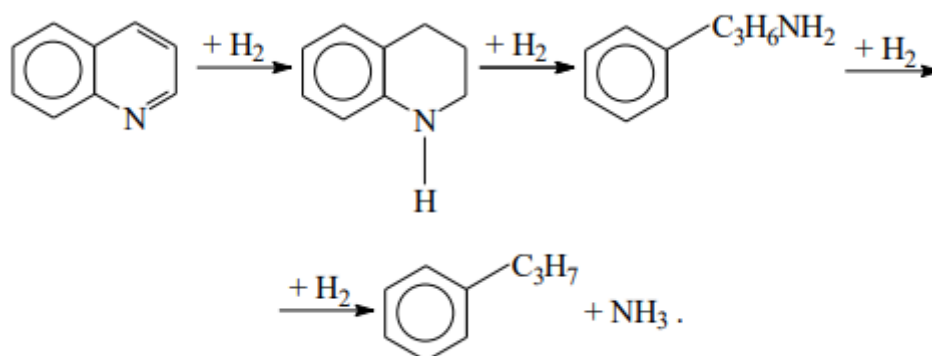
Амины:



Пиррол:

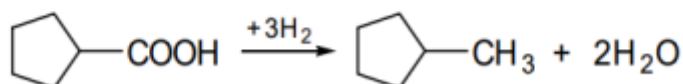
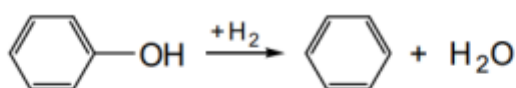


Хинолин:



### 1.4.3 Гидрогенолиз кислородсодержащих соединений

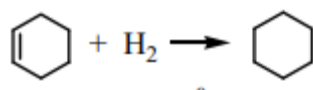
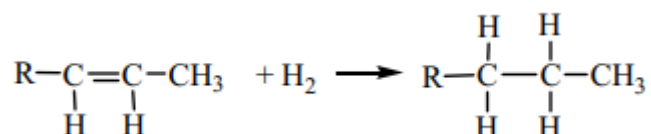
В дизельных фракциях кислородсодержащие органические соединения представлены в основном нафтеновыми кислотами, также в малых количествах присутствуют: спирты, эфиры, фенолы. Известно, что эти соединения легко вступают в реакции гидрирования с образованием соответствующих углеводородов и воды:



### 1.4.4 Гидрогенолиз углеводородных компонентов

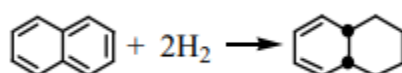
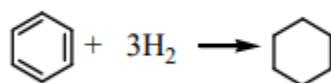
В процессе ГО олефиновые и ароматические УВ вступают в реакции гидрирования с образованием насыщенных УВ.

*Насыщение олефиновых углеводородов:*



Полное гидрирование олефиновых (непредельных) УВ происходит при температуре равной 350-450 °С и низком парциальном давлении водорода.

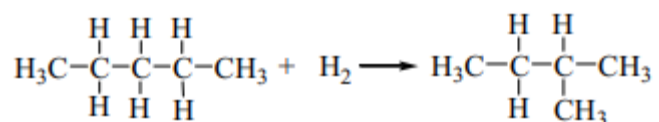
*Насыщение ароматических углеводородов:*



*Крекинг алканов и циклоалканов:*

Чем выше температура и давление, тем выше вероятность протекания этих реакций.

*Гидроизомеризация парафинов:*



## 1.5 Общие сведения о катализаторах процесса гидроочистки

Гидроочистка является каталитическим процессом, т.е. химические превращения происходят в присутствии катализатора. Данный процесс протекает при повышенных температурах 280-400 °С и давлении 3-7 МПа и более. Рассмотрим ряд основных требований, предъявляемых к катализаторам:

- *Активность* катализатора определяется его способностью ускорять химические реакции и определяется как скорость реакции на единицу концентрации, объема или массы катализатора. Высокая активность катализатора позволяет достигать требуемых степеней очистки при более низких температурах и давлениях, что снижает энергетические затраты на процесс.

- *Селективность* (избирательность) катализатора определяется его способностью направлять реакции к определенным продуктам и избегать образования нежелательных побочных продуктов, также селективность позволяет уменьшить степень образования кокса, улучшая при этом стабильность и продолжительность работы процесса. Высокая селективность катализатора позволяет повысить качество получаемых продуктов и снизить экологические риски.

- *Стабильность* (механическая прочность) катализатора определяется его способностью сохранять активность и селективность в течение длительного времени эксплуатации. Стабильные катализаторы

позволяют увеличить срок службы и снизить затраты на их замену и регенерацию.

Катализаторы облегчают протекание реакций гидрообессеривания и гидродеазотирования, ускоряя превращение сера- и азотсодержащих соединений и обеспечивая эффективное удаление этих примесей из нефтяных фракций.

Катализаторы играют ключевую роль в механизмах превращения сера- и азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки. Их активность, селективность и стабильность определяются типом металла переходной группы, свойствами носителя, а также условиями процесса, такими как температура, давление и концентрация водорода. Разработка эффективных катализаторов и оптимизация их свойств являются важными задачами для повышения эффективности процесса гидроочистки и снижения экологического воздействия. В последние годы исследования в области катализаторов для гидроочистки сосредоточены на следующих направлениях:

Улучшение активности катализаторов. Синтез новых соединений металлов переходных групп, исследование их структуры и свойств позволяет разрабатывать катализаторы с более высокой активностью, что может снизить температуру и давление, необходимые для достижения требуемой степени очистки.

Увеличение селективности катализаторов. Изучение механизмов химических реакций и взаимодействия катализаторов с сера- и азотсодержащими соединениями может помочь в разработке катализаторов с более высокой селективностью, что приведет к более эффективному удалению примесей и улучшению качества продуктов.

Повышение стабильности катализаторов. Разработка катализаторов с улучшенной термической и механической стабильностью, а также сопротивление отравлению и коксообразованию, может увеличить срок службы катализаторов и снизить затраты на их замену и регенерацию.

Разработка новых носителей. Исследование и синтез новых материалов с высокой поверхностью и пористостью, а также оптимизация их свойств, может привести к разработке катализаторов с улучшенной активностью, селективностью и стабильностью.

Моделирование и оптимизация процесса гидроочистки. Разработка математических моделей процесса гидроочистки и применение их для оптимизации условий процесса, выбора и использования катализаторов, может значительно повысить эффективность процесса и снизить его экологическое воздействие.

Таким образом, исследования в области катализаторов для гидроочистки направлены на разработку новых материалов и оптимизацию их свойств. Внедрение инноваций в катализаторах и их применение в промышленности позволит улучшить качество продукции, снизить энергетические затраты и обеспечить соблюдение экологических норм и стандартов.

### **1.5.1 Состав катализаторов**

От состава катализаторов напрямую зависит качество целевого продукта. Применяемые катализаторы представляют собой сложные композиции, и в их состав входят металлы переходных групп, на носителе из алюмосиликата или других материалов с высокой поверхностью и пористостью. Металлы переходных групп обеспечивают активность и селективность катализатора, а носитель предоставляет большую поверхность для адсорбции реагентов и продуктов реакции, а также обеспечивает механическую прочность и термическую стабильность катализатора. Рассмотрим их ниже:

- оксиды или сульфиды металлов VIII группы: Ni, Co, Pt, Pd, иногда Fe.
- оксиды или сульфиды металлов VI группы: Mo, W, иногда Cr.

- термостойкие носители с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью, инертные или обладающие кислотными свойствами.

Тип катализаторов, используемых для процессов гидроочистки, в основном зависит от конкретной реакции и технологических требований.

В нефтеперерабатывающей промышленности для проведения гидроочистки нашли широкое применение стандартные таблетированные алюмокобальтмолибденовый (Al-Co-Mo, АКМ) и алюмоникельмолибденовый (Al-Ni-Mo, АНМ) [10]. Эти катализаторы содержат 10-19 %  $\text{MoO}_3$  и 2-5 % промотров ( $\text{CoO}$  или  $\text{NiO}$ ), нанесенных на активный  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , не модифицированный или модифицированный цеолитом, фтором. К преимуществам данных катализаторов можно отнести их высокую эффективность, стойкость к каталитическим ядам и длительный срок активности. Например, при гидроочистке дистиллятных фракций катализаторы могут работать без потери активности 18-30 мес.

Катализаторы типа АНМ по активности практически равноценны катализатору АКМ при очистке средних дистиллятов и обладают высокой активностью при гидрировании азотсодержащих и ароматических углеводородов. Поэтому целесообразно выбрать данный тип катализатора для очистки сырья с высоким содержанием азотистых соединений и ароматических УВ.

Более современными типами катализаторов являются цеолитные никель-кобальтовые катализаторы такие как: НК-100, НК-110, НК-130. Для гидрирования ароматических УВ и азотсодержащих соединений в процессах очистки высших парафинов и масел применяют также алюмоникельвольфрамовый (АНВ) и алюмокобальтвольфрамовый (АКВ) катализаторы.

Все перечисленные катализаторы выпускаются в оксидной форме, для увеличения каталитической активности их предварительно сульфидируют. Сульфидирование проводится в токе сероводорода (или других

серосодержащих соединений) и водорода, при этом содержание серы в катализаторе составляет 4-6%. Условиями сохранения катализаторов в сульфидной форме в процессе ГО являются температура и парциальное давление водорода и сероводорода.

Чтобы обеспечить оптимальную работу установки, необходимо тщательно выбирать не только состав катализатора и его структурные свойства, но также форму и размеры его частиц. Для гидроочистки дистиллятов хорошо подходит катализатор с частицами таких традиционных форм, как шары и таблетки. Для гидрооблагораживания тяжелого сырья эти формы не подходят, так как вследствие диффузионных ограничений крупные молекулы не имеют возможности достаточно глубоко проникать внутрь частиц. Поэтому необходимо сократить диффузионный путь, что достигается уменьшением размеров частиц. Но уменьшение размеров частиц катализатора в реакторах с неподвижным слоем катализатора часто вызывает рост давления. На практике эту проблему решают использованием катализатора с частицами других форм, в том числе трилистников и четырехлистников. Эти формы характеризуются увеличенной площадью поверхности, за счет чего сокращается диффузионный путь.

Общие эксплуатационные качества промышленных катализаторов оценивают по качеству продуктов, избирательности процесса, активности и стабильности в течение цикла. Два последних фактора можно отнести к эксплуатационным критериям, так как они определяют график управления рабочей температурой в течение цикла. От начальной активности катализатора зависит выбор начальной температуры цикла, при которой качество продуктов отвечает требованиям. Стабильность катализатора наиболее важна в середине цикла и в его конце, так как она определяет скорость повышения температуры, при которой качество продуктов остается в пределах требований спецификаций. Стабильность особенно важна при переработке тяжелого сырья, когда необходимо обеспечить приемлемую



длительность цикла, несмотря на быструю потерю активности из-за отложения металлов и кокса.

### **1.5.2 Регенерация катализатора ГО**

В процессе гидроочистки на катализаторах откладывается сравнительно много кокса, серы и металлов (7-20 % масс., 0,5-1,5 % масс. и 12-25 % масс. от массы катализатора), естественно, со временем катализатор в процессе эксплуатации теряет активность по причине блокировки или отравления активных компонентов, тем самым снижая степень обессеривания продуктов – происходит так называемое старение катализатора. Основным признаком падения активности является увеличение содержания серы в продуктах гидроочистки. Для восстановления рабочих свойств катализатора его регенерируют.

Газовоздушный и паровоздушный методы являются наиболее применяемыми и основными методами регенерации катализатора. Способ регенерации выбирают в зависимости от состава катализатора. Катализаторы, входящие в состав цеолиты, не подвергаются паровоздушной регенерации

Подобно регенерации алюмоплатинового катализатора процесса риформинга, для выжигания кокса с катализаторов гидроочистки используют инертный газ с начальным содержанием кислорода не более 0,5 % об. во избежание перегрева. Так как начальное содержание кокса достаточно высоко и большее содержание кислорода в инертном газе может привести к интенсивному окислению кокса, сопровождающему значительным выделением тепла. Это приведет к увеличению температуры регенерации настолько, что катализатор необратимо потеряет свои свойства.

При газо-воздушной регенерации содержание кислорода в конце процесса не должно превышать 2% об. Газо-воздушную регенерацию проводят с постадийным подъемом температуры и увеличения содержания кислорода в газо-воздушной смеси, при конечной температуре не выше 550 °С, давлении 0,2-4 МПа. Время регенерации составляет в среднем 100-120 ч.

Паровоздушная регенерация значительно проще. Процесс ведут при давлении, близком к атмосферному (0,3-0,4 МПа), расход пара составляет 350-900 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> катализатора, время регенерации значительно сокращается.

## 1.6 Параметры, влияющие на процесс гидроочистки

Точный выбор рабочих условий обеспечивает наилучшую производительность процесса.

Главные параметры, оказывающие влияние на процесс гидроочистки дизельных фракций, выбирают исходя из целей процесса гидропереработки, и могут включать следующие параметры:

- температура и давление реакционной зоны;
- тип, концентрация и распределение катализаторов;
- соотношение между жидкой фазой и газовой фазой в рабочей смеси;
- скорость и давление подачи сырья и водорода в реактор;
- время пребывания сырья в реакторе;
- соотношение между площадью поверхности катализатора и объемом сырья, проходящем через реактор.

Вариации этих и других параметров могут оказывать значительное влияние на процесс гидроочистки дизельных фракций, включая эффективность удаления загрязняющих веществ и степень конверсии продуктов. Оптимизация этих параметров может улучшить производительность и экономическую эффективность процесса гидроочистки дизельных фракций. Типичные условия для процесса гидроочистки показаны в таблице 2.

Таблица 2 – Типичные рабочие условия для процесса гидроочистки

Процесс	T, °C	P <sub>H2</sub> , МПа	ОСПС, ч <sup>-1</sup>	Кратность H <sub>2</sub> к сырью, н. м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	Расход H <sub>2</sub> , н. м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>
Бензиновая фракция	320	1-2	3-8	60	2-10
Керосин	330	2-3	2-5	80	5-15

Газойль	340	2,5-4	1,5-4	140	20-40
Вакуумный газойль	360	5-9	1-2	210	50-80
Остаток	370-410	8-13	0,2-0,5	> 525	100-175

Рассмотрим кратко влияние основных параметров процесса ниже.

### 1.6.1 Температура реакций

Главным параметром процесса гидроочистки является температура. Глубина и избирательность реакций гидроочистки определяется температурой, так как константа равновесия с повышением температуры уменьшается. Таким образом, температуру подбирают в соответствии с протекающими химическими реакциями в процессе ГО.

Правильно подобранный диапазон рабочих температур в реакторе обеспечивает требуемое качество целевого продукта, также длительность безрегенерационного цикла и оказывает существенное влияние на срок службы катализатора.

Повышенные температуры процесса способствуют увеличению скорости реакции гидрирования при той же активности катализатора, следовательно, возрастает степень обессеривания. Известно, что чем тяжелее нефть, тем жестче условия.

Гидроочистку дизельных фракций целесообразно проводить при 350-400 °С. Для данного процесса не рекомендуется повышение температуры выше 420 °С, так как увеличивается выход кокса и скорость гидрокрекинга, что приводит к снижению активности катализатора и выхода гидрогенизата, а для вакуумных дистиллятов нежелательно увеличение температуры выше 390 °С, так как это ограничивает глубину гидрирования полициклических ароматических углеводородов.

Следует придерживаться рекомендуемой температуры процесса, так как при низких температурах вероятно образование жидкой фазы, которая тормозит гидрирование [11].

Скорость реакции, протекающей на поверхности катализатора, а также скорость диффузии в гетерофазных системах зависит главным образом от температуры [4].

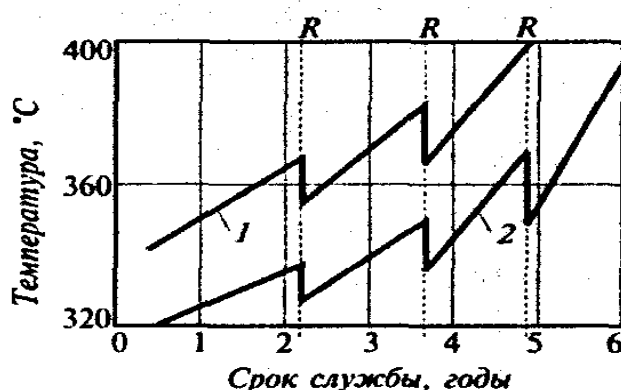


Рисунок 6 - Влияние температуры на срок службы катализатора при гидроочистке:

- 1 – вакуумного газойля;
- 2 – дизельной фракции;
- R – регенерация

На рисунке 6 показана зависимость температуры от срока службы катализатора. Видно, что при повышении температуры уменьшается срок службы катализатора.

### 1.6.2 Давление

Общее давление в системе лежит в пределах 2,5-6 МПа, а парциальное давление водорода находится в пределах от 1,5 до 3,7 МПа [12].

Парциальное давление водорода на входе или выходе рассчитывается путем умножения общего давления на степень чистоты (молярная доля  $H_2$ , % мол.) рециркулирующего газа [13]. Определение значения общего давления реактора решается в первую очередь от характера сырья и количества примесей, подлежащих удалению (т. е. качества сырья и желаемого качества продукта). В целом, когда установка гидроочистки работает при высоком парциальном давлении водорода, достигаются следующие основные эффекты:

- Увеличенный срок службы катализатора
- Более высокая пропускная способность
- Более высокая конверсионная способность
- Лучшее качество дистиллятов
- Удаление продувочного газа
- Лучшее удаление нежелательных компонентов.

Производительность любого реактора и процесса гидроочистки ограничена парциальным давлением водорода на входе в реактор. Одним из показателей работы установки является показатель парциального давления водорода, чем он выше, тем лучше производительность реактора гидроочистки. Общий эффект увеличения парциального давления водорода заключается в увеличении степени конверсии.

### 1.6.3 Скорость подачи сырья

Скорость подачи сырья характеризуется отношением объемной (массовой) скорости подачи сырья к суммарному объему (массе) катализатора, загруженного в реактор. Данный параметр характеризует число объемов реактора (объем, занимаемый катализатором), переработанного за единицу времени. Определяется по следующей формуле [14]:

$$LHSV = \frac{\text{Суммарная объемная скорость подачи сырья в реактор, м}^3/\text{ч}}{\text{Суммарный объем заряда катализатора, м}^3} [\text{ч}^{-1}]$$

$$WHSV = \frac{\text{Суммарная массовая скорость подачи сырья в реактор, кг/ч}}{\text{Суммарная масса заряда катализатора, кг}} [\text{ч}^{-1}]$$

Объемная скорость подачи сырья (ОСПС) дизельного топлива с учетом его качества, требуемой глубины очистки и условий процесса изменяется в пределах 0,5-10 ч<sup>-1</sup>.

На глубину процесса можно оказать влияние путем варьирования объемной скорости подачи сырья (ОСПС). Увеличение ОСПС жидкого сырья или уменьшение продолжительности контакта при парофазном процессе

ведет к снижению интенсивности всех каталитических и термических реакций. Однако при этом уменьшается расход водорода и образование кокса на катализаторе. Если процесс осуществляется в жидкой фазе, повышение объемной скорости способствует улучшению очистки за счет эффективной скорости диффузии водорода.

#### 1.6.4 Кратность водорода к сырью и скорость циркуляции

Кратность водорода к сырью – это отношение объемной скорости циркуляции водорода в реакционной системе к объемной скорости сырья, подаваемого в реактор, выражаемая следующей формулой [14]:

$$H_2 = \frac{\text{Суммарный объем } H_2 \text{ подаваемого в реактор, н. м}^3 / \text{ч}}{\text{Суммарный объем сырья, подаваемого в реактор, м}^3 / \text{ч}}, [\text{н. м}^3 / \text{м}^3]$$

Скорость циркуляции зависит от целей, которые ставятся перед процессом и экономических соображений. Чем ниже кратность циркуляции водорода, тем выше коксообразование на катализаторе [13], однако наблюдается снижение энергозатрат. Скорость циркуляции очень важна для продления цикла службы катализатора и поэтому используется в качестве основного показателя, который обычно проводят при очень высоких значениях кратности водорода к сырью (1000-2000 н. м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>) [15].

Повышением кратности водорода к сырью можно добиться концентрирования наиболее тяжелых и стойких соединений в жидкой фазе и увеличения времени их контакта с катализатором. Но к увеличению скорости циркуляции газа следует подходить осторожно, иначе может оказаться так, что некоторые вещества в испаренной фракции не будут иметь доступа к активным центрам частиц катализатора [15].

## **2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **2.1 Объект исследования**

Объектом исследования в данной магистерской работе является промышленная установка гидроочистки дизельного топлива Л-24/6.

#### **2.1.2 Промышленная установка гидроочистки дизельного топлива Л-24/6**

Установка Л-24/6 включает в себя два параллельно работающих потока (потоки I, II), на которых осуществляется одновременная переработка различных видов сырья, работающих на алюмоникельмолибденовом катализаторе и алюмокобальтмолибденовом катализаторе. Установка предназначена с целью очистки дизельных топлив, газойлей вторичных процессов переработки от сера-, кислород- и азотсодержащих примесей путем гидрирования.

На рисунке 7 приведена технологическая схема промышленной установки гидроочистки дизельных топлив Л-24/6.

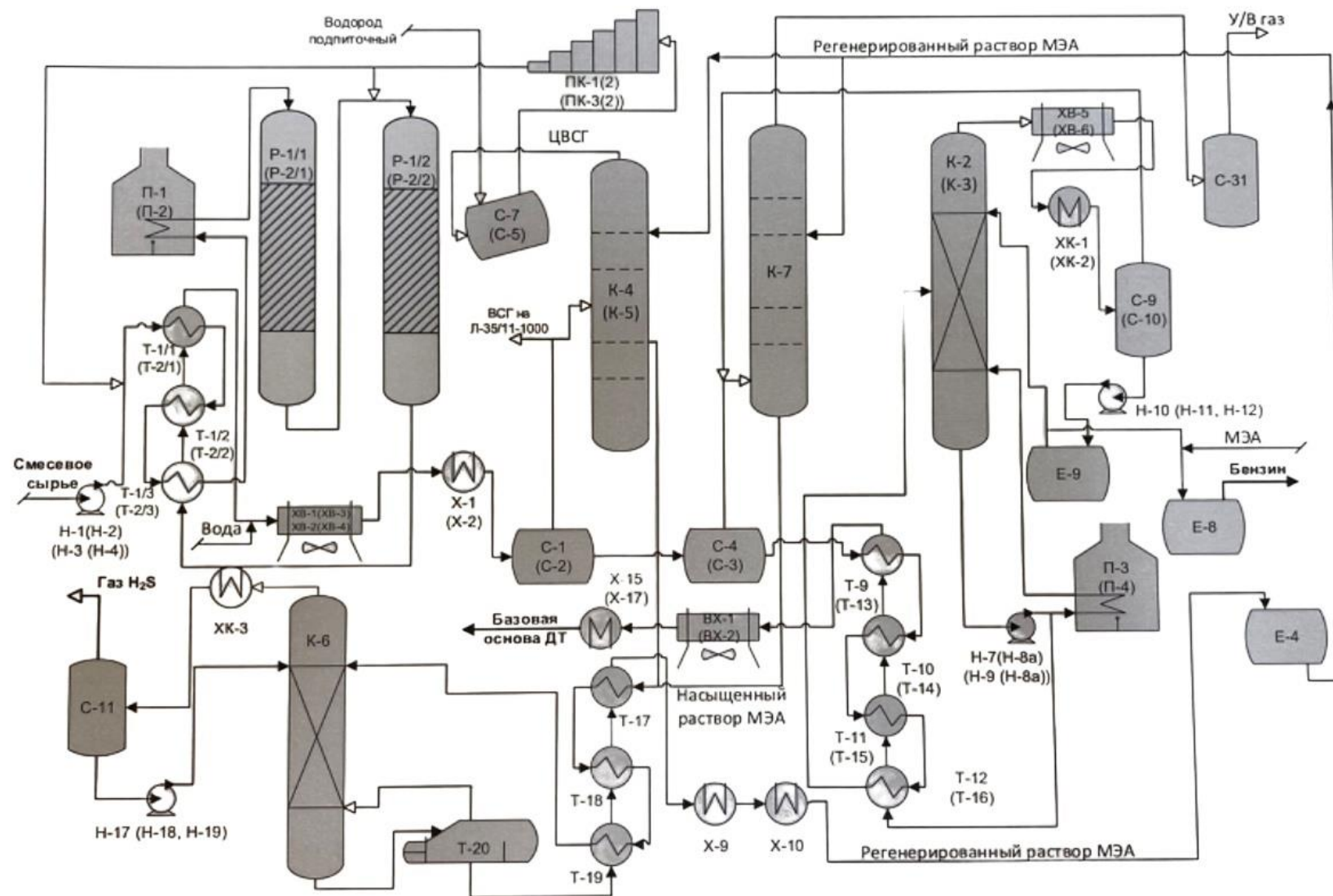


Рисунок 7 - Технологическая схема установки гидроочистки дизельных топлив и вакуумного газойля Л-24/6



Смесевое сырье насосами поз. Н-1 (2,3,4) подается двумя потоками на щиты смешения сырья и ВСГ. Газосырьевая смесь (ГСС) после щитов смешения поступает в блок теплообменников поз. Т-1/1÷3(Т-2/1÷3), и далее, нагреваясь в печи поз. П-1 (П-2) до необходимой температуры, поступает в реакторный блок, состоящий из двух последовательно соединенных реакторов поз. Р-1/1 и Р-1/2 (Р-2/1 и Р-2/2), где на алюмоникельмолибденовом (алюмокобальтмолибденовом) катализаторе в присутствии водорода происходит гидроочистка сырья.

Нестабильный гидрогенизат после охлаждения в теплообменниках поз. Т-1/1÷3(Т-2/1÷3) и АВО поз. ХВ (АВГ)-1÷4 поступает в доохладители поз. Х-1(2), далее в сепаратор высокого давления поз. С-1 (С-2), в котором отделяется водородсодержащий газ, идущий с верха сепаратора на очистку раствором МЭА в абсорбер поз. К-4 (К-5). С низа сепаратора высокого давления гидрогенизат поступает в сепаратор низкого давления поз. С-4 (С-3), в котором происходит отделение углеродсодержащего газа, который направляется в абсорбер поз. К-7 на очистку от серосодержащих соединений раствором МЭА.

С низа сепаратора поз. С-4 (С-3) нестабильный гидрогенизат, проходя блок теплообменников, поступает в колонну стабилизации поз. К-2 (К-3), где методом ректификации выделяется отгон-бензин, который после охлаждения поступает в сепаратор поз. С-9 (С-10), где разделяется на газовую и жидкую фазы.

Газовая фаза с верха сепаратора поступает на МЭА-очистку в колонну поз. К-7. Жидкая фаза поступает в емкость поз. Е-9, откуда потом часть поступает на орошение колонны поз. К-2 (К-3), а часть после очистки от сернистых соединений раствором МЭА в емкости поз. Е-8 выводится с установки.

С низа колонны стабилизации часть стабильного гидрогенизата направляет в печь поз. П-3 (П-4), откуда возвращается в нижнюю часть

колонны. Балансовый избыток стабильного гидрогенизата после захлаживания выводится с установки.

Газы, поступившие в абсорберы поз. К-4 (К-5) и К-7, очищаются от кислых компонентов посредством контакта с раствором МЭА. Очищенный ВСГ направляется: с верха абсорбера поз. К-4(К-5) в сепаратор поз. С-7 (С-5), откуда поступает на всас компрессоров поз. ПК-1(2) (ПК-3(4)) и возвращается в процесс гидроочистки. Углеводородный газ с верха абсорбера поз. К-7 направляется в сепаратор поз. С-31 и оттуда направляется к печам установки или в заводскую сеть газообразного топлива.

Насыщенный раствор МЭА с низа абсорберов поз. К-4 (К-5) и К-7 через блок теплообменников направляется на регенерацию в десорбер поз. К-6, откуда с верха сероводородсодержащий газ поступает в сепаратор поз. С-31, где отделяются капли раствора МЭА, и очищенный газ выдается на установку производства серной кислоты. С низа десорбера поз. К-6 насыщенный раствор МЭА поступает в ребойлер поз. Т-20. Часть регенерированного раствора МЭА далее возвращается в колонну поз. К-6, а балансовый избыток охлаждаясь направляется в емкость поз. Е-4 и на повторное использование.

### 2.1.2.1 Используемые катализаторы установки ГО

Катализаторы, применяемые на установке, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Катализаторы, применяемые на установке Л-24/6


Ниже приведены свойства катализаторов ТК-743 и ТК-570 BRIM и их характеристики.

Таблица 4 – Типичные свойства катализаторов ТК-743 и ТК-570 BRIM

Катализатор	ТК-743		ТК-570 BRIM			
Тип	Ni-Mo на оксиде алюминия		Co-Mo на оксиде алюминия			
Форма	Четырехлистники		Трилистники		Четырехлистники	
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Через рукав 500	Плотная 580	Загрузка рукавом 670	Плотная загрузка 770	Загрузка рукавом 630	Плотная загрузка 720
Потери на истирание, мас. %	< 2		< 1			
Прочность на раздавливание по образующей, кг-сила/мм	> 1,6		> 1,3			
Размеры, дюймы (мм)	1/10 (2,5), 1/20 (1,3)		1/16 (1,6), 1/20 (1,3)		1/10 (2,5), 1/20 (1,3)	
Упаковка, кг	102 (барабаны) 544 (Биг Бэги)		680 (Биг Бэги)		(Биг Бэги)	
Поглощение серы, мас. %	<b>5,3</b>		<b>11,6</b>			

Катализатор ТК-743 – никель-молибденовый (Ni-Mo). Данный катализатор является катализатором деме­таллизации, обладающим умеренной активностью в гидрообессеривании и дезоторивании для облагораживания нефтяных остатков на стационарном слое катализатора. ТК-743 обычно используется для снижения содержания металлов, асфальтенов, а также уменьшения коксуетости. Оптимизированная система пор катализатора и высокий объем пор позволяют повысить уровень аккумуля­рования на нем металлов при сохранении активности катализатора.

Области применения ТК-743: Гидрообессеривание и гидроде­металлизация нефтяных остатков, используется в стационарных композитных за­грузках катализаторов.

Катализатор ТК-570 BRIM – кобальт-молибденовый (Co-Mo), катализатор с исключительно высокой активностью в гидрообессеривании, который применяется для переработки как прямогонных, так и

крекированных дистиллятов. Данный катализатор специально разработан для производства ультра низко сернистого дизельного топлива.

### **2.1.2.2 Загрузка реактора**

На рисунке 8 представлена диаграмма загрузки реактора Р-1/1 (Р-2/1) диаметром – 3200 мм, диаметром внутренней трубы – 400 мм.

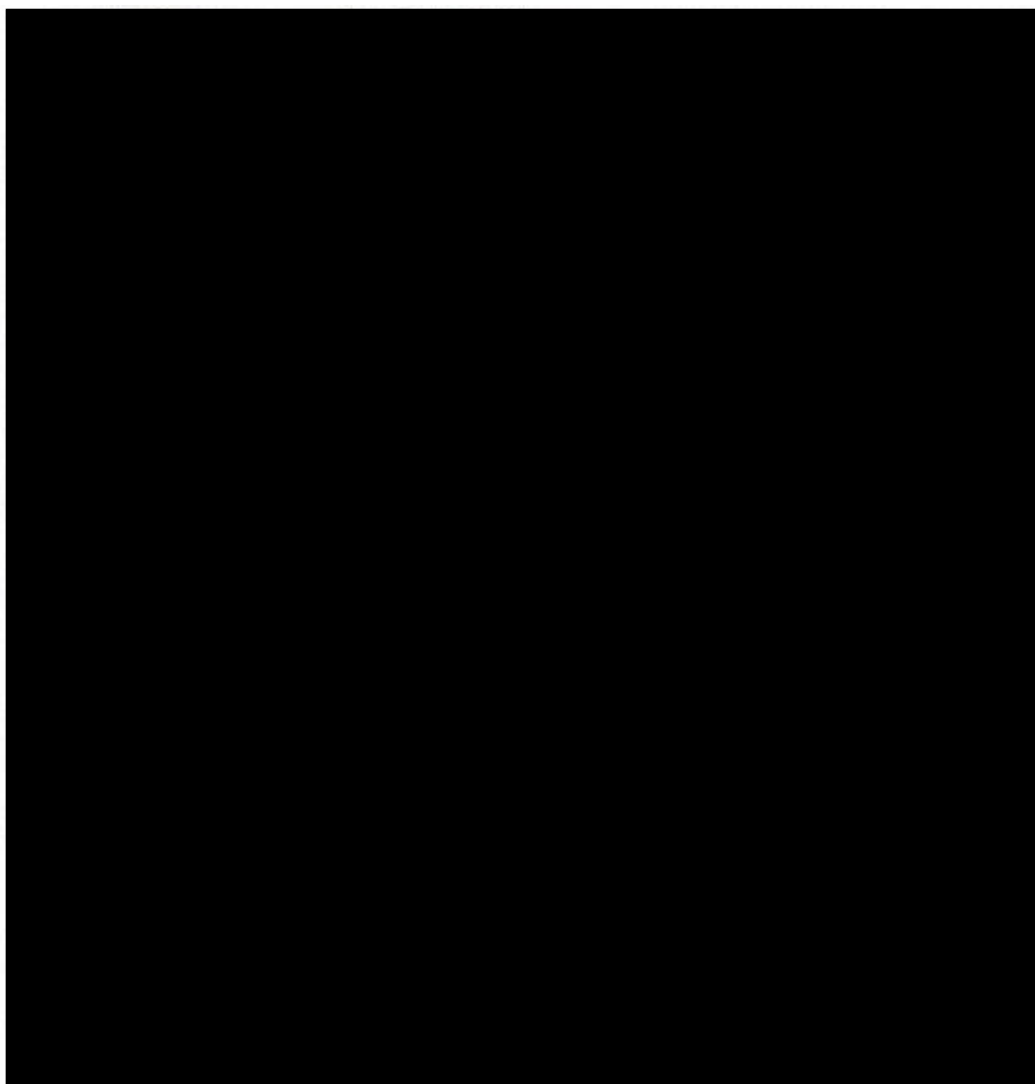


Рисунок 8 – Диаграмма загрузки реакторов Р-1/1 и Р-2/1

## **2.2 Характеристика сырья и продукта процесса**

Сырьем установки является компоненты топлива дизельного ЕВРО (смесевое сырье установки Л-24/6), компоненты топлива дизельного (смесевое сырье установки Л-24/6), дистиллят вакуумный, компоненты автомобильных бензинов с установки 21-10/3М, газ водородсодержащий,

водород очищенный. В таблице 5 представлено формирование сырья установки ГО.

Таблица 5 – Формирование сырья установки Л-24/6

[REDACTED]				
[REDACTED]				
[REDACTED]				
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]				
[REDACTED]				
[REDACTED]				
[REDACTED]				
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]				
[REDACTED]				
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]				
[REDACTED]				

Физико-химические характеристики сырья установки представлены в таблице 6, в котором отражены следующие показатели: бромное число, содержание МАУ, ДАУ, ПАУ, плотность, содержание серы, фракционный состав и цвет.

Таблица 6 – Физико-химические характеристики сырья установки Л-24/6

Сырье			
Дата и время отбора	24.01.2022 6:00	21.02.2022 0:00	03.03.2022 6:00
Бромное число, г Вг на 100г продукта	9,6	7,8	7,7
МАУ, % масс	17,2	17,2	17,9
ДАУ, % масс	5,2	5,4	6,5
ТАУ, % масс	0,3	0,3	0,4
Аром. соед., %	22,7	22,9	24,8
Плотность при 15°C, кг/м3	820,9	823,7	825,7
М. д. Серы, мг/кг	2430,00	2580	2440,0
НК, °С	104	104	120
10%, °С	162	169	172
30%, °С	200	205	208

Продолжение таблицы 6

50%, °С	229	235	236
70%, °С	253	259	259
90%, °С	280	283	287
95%, °С	291	293	297
КК, °С	312	313	316
Температура конца кипения, °С	312	313	316
Цвет	Красно-Коричневый	Светло-коричневый	Светло-коричневый

Физико-химические характеристики продуктоа установки представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Физико-химические характеристики продуктов установки Л-24/6

Дата и время отбора	Продукт		
	11.01.2022 6:00	08.02.2022 6:00	08.03.2022 6:00
Т вспышки в закрытом тигле, °С	55	51	51
Вязкость кин. при 100°С, мм <sup>2</sup> /с	0,8538	0,8472	0.8521
Вязкость кин.при 20°С, мм <sup>2</sup> /с	2,589	2,537	2.6650
Вязкость кин. при 40°С, мм <sup>2</sup> /с	1,809	1,801	1.8200
Вязкость кин. при 50°С, мм <sup>2</sup> /с	1,54	1,534	1.5520
Испытание на Си пластинке	He коррозионный	He коррозионный	He коррозионный
Плотность при 15°С, кг/м <sup>3</sup>	824,4	822,9	827,0
Предельная температура фильтруемости, °С	-33	-34	-34
Массовая доля серы, мг/кг	8	7	7
Т застывания, °С	-37	-42	-38
Температура помутнения, °С	-31	-33	-33
НК, °С	159	155	156
10%, °С	186	186	183
30%, °С	210	210	211
50%, °С	234	234	235
70%, °С	257	258	257
90%, °С	284	284	285
95%, °С	293	296	296
КК, °С	314	313	315
Температура конца кипения, °С	314	313	315
до 180°С, %	8	8	8
до 280°С, %	88	88	87
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный

Получаемые продукты после переработки: гидроочищенное дизельное топливо, отгон бензина, газ стабилизации, сероводородсодержащий газ и потери. Установка работает при следующих условиях:

- Температура: 300-400 °С;
- Давление: 3,9-4,0 МПа;
- Объемная скорость подачи сырья: 0,6-1,0 ч<sup>-1</sup>;
- Кратность циркуляции ВСГ/сырье: 350-500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

Исходными данными исследования для разработки математической модели и проверки модели на адекватность являются данные мониторинга установки Л-24/6, представляющие собой режимные листы, отображающие работу установки.

### **2.3 Физико-химические методы исследования**

Для формирования схемы превращений сера- и азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки необходимо было привести детальную их идентификацию с использованием современных методов анализа в образцах исходного дизельного топлива. Все нижеперечисленные методики направлены на идентификацию сера- и азотсодержащих соединений в образце ДТ.

#### **2.3.1 Определение общей серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии**

Определение общей серы в образцах дизельного топлива осуществлялось с помощью анализатора «СПЕКТРОСКАН S» (рис. 9) и согласно методике, описанной в [16].

Прибор «СПЕКТРОСКАН S» применяет несколько мощных рентгеновских лучей для возбуждения атомов в образце, после чего определяет количество испускаемых каждым атомом фотонов определенной энергии. Измеряя количество фотонов, испускаемых элементом серы, можно определить его количественное содержание в образце.

Для определения общей серы необходимо провести калибровку прибора на стандартных образцах, содержащих известное количество серы, и затем измерить спектры испускаемых фотонов в образце, и на основе этого спектра проводится расчет содержания серы в образце. Полученное значение содержания серы видно на экране прибора и выводится в виде чека.



Рисунок 9 - Анализатор рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный «СПЕКТРОСКАН S» [17, 18]

### **2.3.2 Анализ сернистых соединений методом газо-жидкостной хроматографии**

Для идентификации групп сернистых соединений применяли метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Газожидкостную хроматографию проводили на хроматографе «Кристалл-2000М» с кварцевой капиллярной колонкой 25 м×0,22 мм, со стационарной фазой SE-54, который представлен на рисунке 10.



Рисунок 10 – Газовый хроматограф «Кристалл-2000М»



В качестве газа-носителя использовали инертный газ гелий. Для идентификации и анализа СС использовали пламенно-фотометрический детектор (ПФД) с линейным повышением температуры в пределах от 50 до 290°C, скорость нагрева колонки - 4 град/мин. Качественный состав СС определяли путём сравнения времён удерживания индивидуальных соединений (ди-н-гексилсульфид, бензотиофен, дибензотиофен) и анализируемых компонентов, а также использовали литературные данные. Количественное содержание групп сернистых соединений и отдельных изомеров определяли по показателям площадей хроматографических пиков, с пересчетом полученных площади пиков (в % отн.) на общее содержание серы в исследуемом образце дизельного топлива (в % мас.).

Для определения повторяемости результатов анализов методом газожидкостной хроматографии использовались нормативы [19]. Данный параметр определялся для выборки образцов, полученных при параллельных экспериментах. Результаты анализов отвечали требованиям повторяемости.

### **2.3.3 Метод определения общего азота**

Определение общего азота по ASTM D 5762. Стандартный метод определения содержания азота в нефти и нефтепродуктах с помощью хемилюминесценции и ввода пробы лодочкой.

Объект исследования помещают в систему ввода проб в лодочке в анализатор азота. Лодочка вместе с пробой поступает в высокотемпературную область трубки для пиролиза, в которой объект полностью сжигается в атмосфере кислорода до углекислого газа, воды и оксида азота (II) NO. Образовавшийся NO с потоком газа-носителя попадает в зону взаимодействия с озоном, в результате образуется возбужденный диоксид азота (NO<sub>2</sub>\*). Свет, излучаемый при переходе NO<sub>2</sub>\* в стабильное состояние, регистрируется фотоумножителем и интенсивность полученного сигнала пересчитывается в содержание азота в исследуемом объекте.

### 2.3.4 Методика выделения азотистых оснований

#### *Выделение высокомолекулярных оснований*

Выделение АО из образца дизельного топлива проводили по схеме [20], включающей осаждение высокомолекулярных оснований барботированием образца сухим газообразным хлористым водородом, с последующим разделением осажденных соединений путем экстракции Сокслета на гексанрастворимые (К-1) и негексанрастворимые (К-2) высокомолекулярные АО (рис. 11). Низкомолекулярные АО выделяли путем экстракции рафината уксуснокислым раствором серной кислоты (К-3) [20].

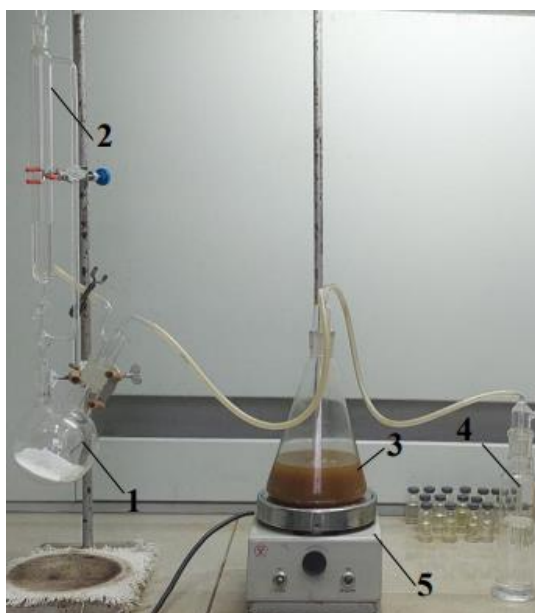


Рисунок 11 - Экспериментальная установка:

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

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

Полученные концентраты были охарактеризованы комплексом аналитических методов, включающим анализ элементного и функционального состава.

Преимущество метода заключается в малых временных и материальных затратах, а также полученные концентраты сохраняют свойства АО и практически не изменяют состав.

### ***Выделение низкомолекулярных оснований***

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

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

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

### **2.3.5 Элементный анализ**

Для определения концентрации азота в выделенных концентратах высокомолекулярных и низкомолекулярных АО был выполнен элементный анализ.

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

Современные методы позволяют определять различные качественные и количественные показатели с помощью автоматических анализаторов. Определение элементного состава с помощью «CHNS», занимает меньше времени и сил, а получаемые результаты, мало зависят от человеческого фактора.

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

### **2.3.6 Определение основного азота**

Определение основного азота (азотистые основания) методом *потенциометрического титрования*. Образец растворяют в толуоле, затем к раствору добавляют ледяную уксусную кислоту и титруют 0,02 М раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте. Точка перегиба кривой титрования рассматривается как конечная точка титрования (КТТ). Содержание основного азота рассчитывается из объема раствора хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте, затраченного на титрование до КТТ.

Определение основного азота проводили потенциометрическим титрованием непосредственно образцов дизельных фракций, с помощью потенциометра рН-673 и пары электродов. В качестве измерительного электрода применяли платиновый электрод, а хлорсеребряный электрод выступает электродом сравнения, который заполнен насыщенным раствором перхлората лития в уксусном ангидриде [21]. В качестве титранта применяли диоксановый раствор хлорной кислоты. Концентрацию титранта определяли

по титрованию модельного основания – хинолина с известной концентрацией  
Носн. Средой для титрования служила смесь толуола и уксусного ангидрида.

### 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1 Мониторинг установки гидроочистки дизельного топлива Л-24/6

В данном разделе проведен анализ содержания серы в продукте от расхода сырья, температуры процесса и расхода ЦВСГ в дизельном топливе на основании данных, взятых из мониторинга установки гидроочистки Л-24/6 за январь-март 2022 года.

Результаты анализа представлены на рисунках 12-14.

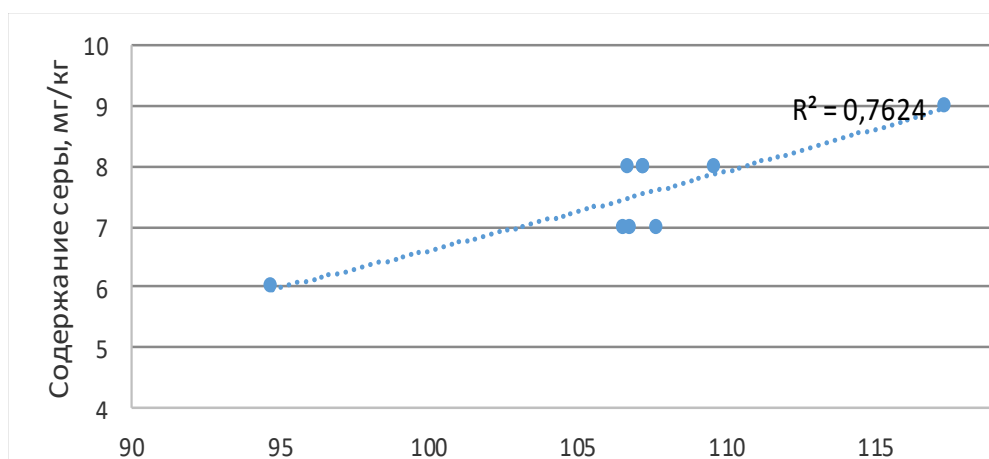


Рисунок 12 – График зависимости содержания серы в гидрогенизате от расхода сырья за январь

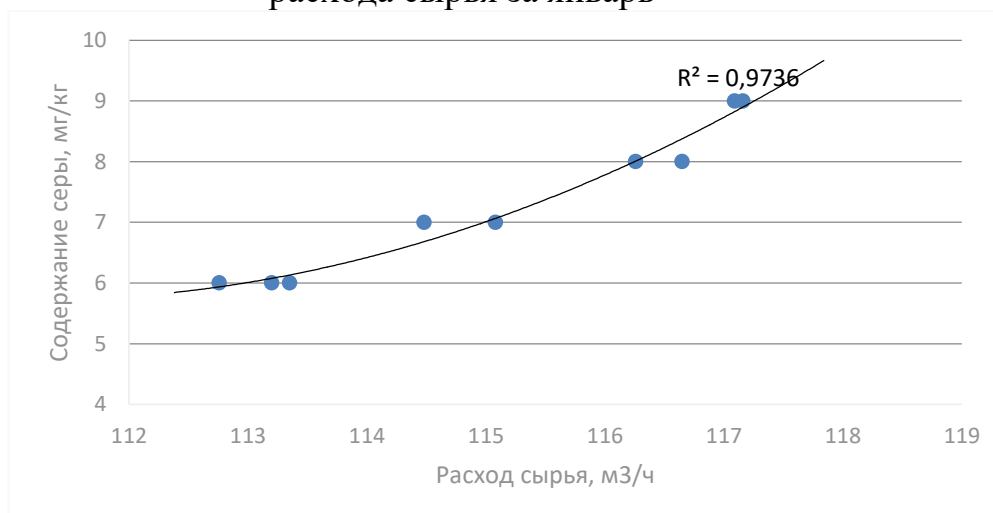


Рисунок 13 – График зависимости содержания серы в гидрогенизате от расхода сырья за февраль

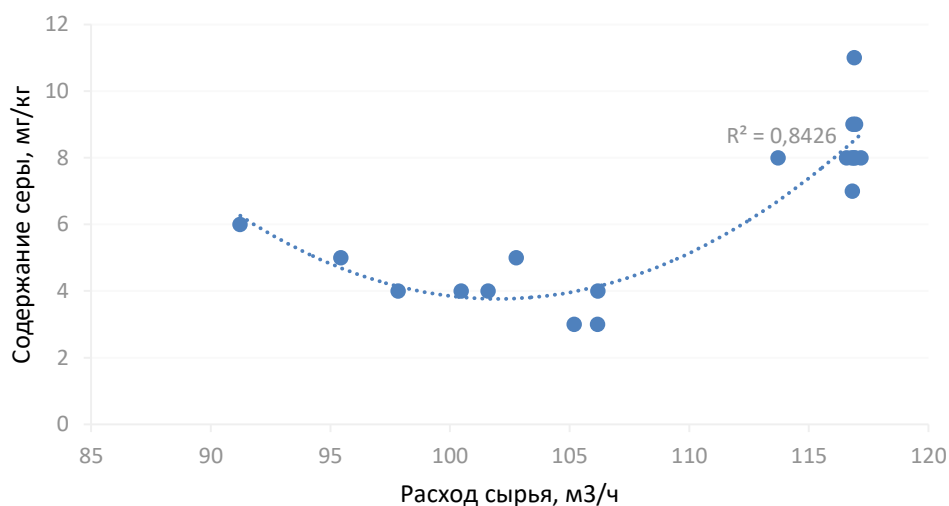


Рисунок 14 – График зависимости содержания серы в гидрогенизате от расхода сырья за март

Из рисунков 12-14 видно, что при увеличении расхода сырья в интервале от 95 до 118 м³/ч за заданный период январь-март 2022 года, содержание серы в продукте растет, тем самым степень обессеривания падает. Это связано с тем, что уменьшается время контакта сырья с катализатором. Известно, что в процессе гидроочистки качество целевого продукта растет с уменьшением объемного расхода сырья.

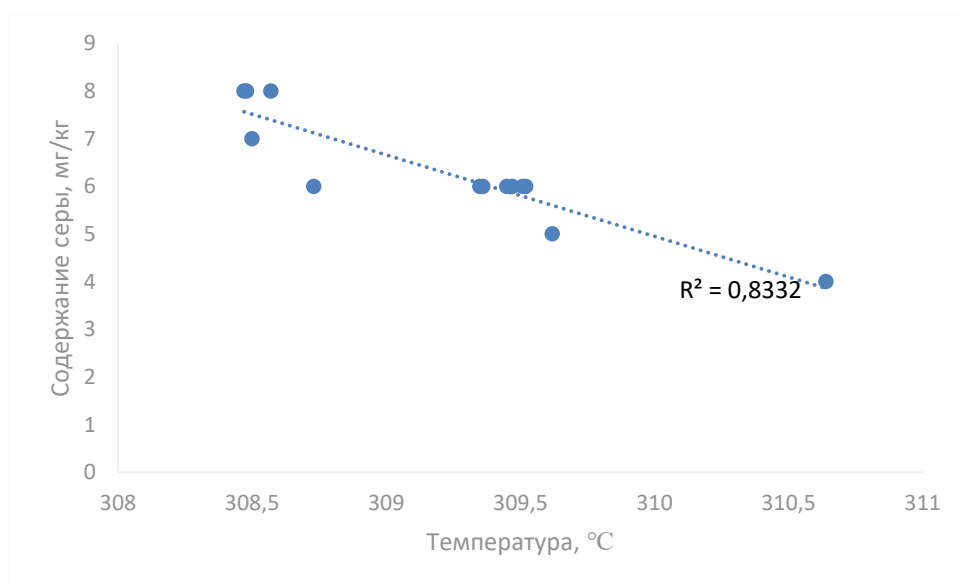


Рисунок 15 – График зависимости содержания серы в гидрогенизате от температуры за январь

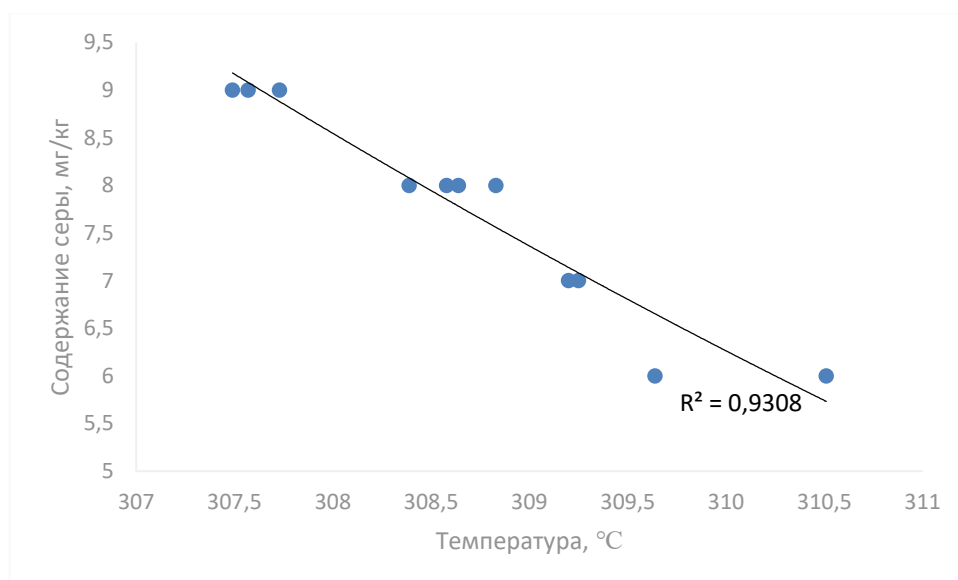


Рисунок 16 – График зависимости содержания серы в гидрогенизате от температуры за февраль

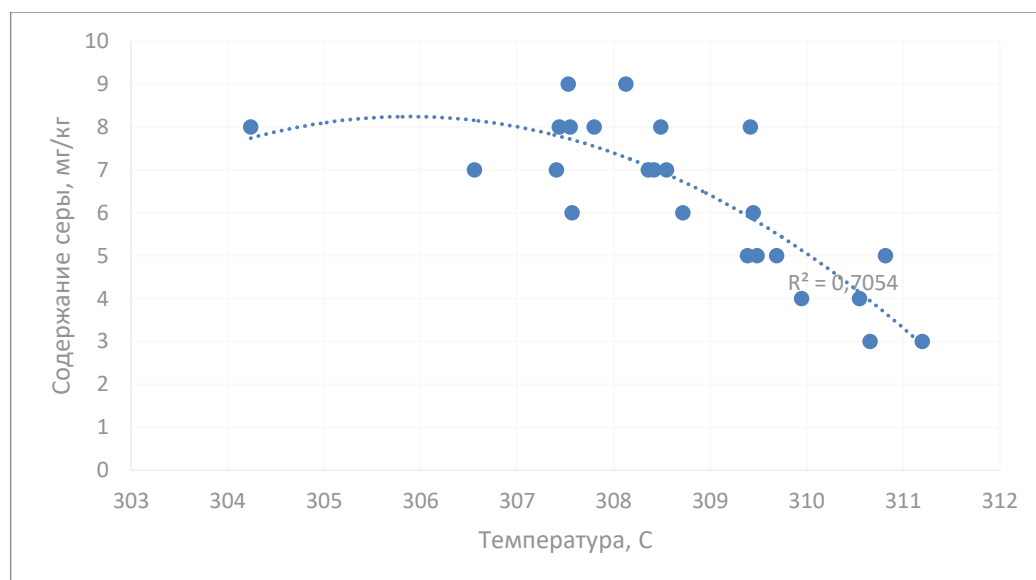


Рисунок 17 – График зависимости содержания серы в продукте от температуры за март

Правильно подобранный диапазон рабочих температур в реакторе обеспечивает требуемое качество целевого продукта, также длительность безрегенерационного цикла и оказывает существенное влияние на срок службы катализатора. На рисунках 15-17 наглядно видно, что увеличение температуры за январь-март с 304 до 311,2 °C ведет к снижению содержания серы почти в 2 раза (с 8 до 3 мг/кг).



Увеличение температуры ведет к повышению скорости реакции гидрирования при той же активности катализатора, следовательно, возрастает степень обессеривания. Для данного процесса не рекомендуется повышение температуры выше 400-420 °С, так как увеличивается выход кокса и скорость гидрокрекинга, что приводит к потере активности катализатора и снижению выхода целевого продукта.

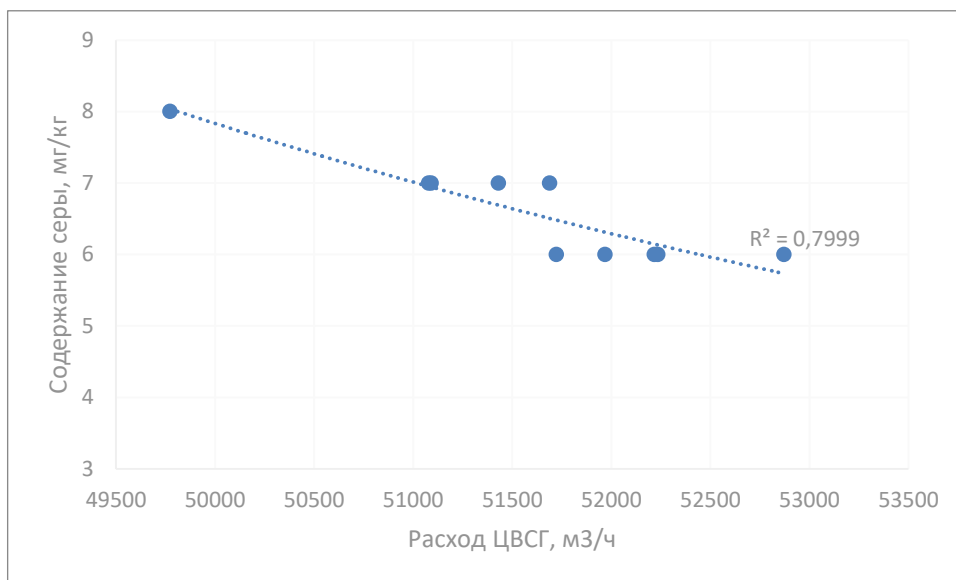


Рисунок 18 – График зависимости содержания серы в гидрогенизате от расхода ЦВСГ за январь

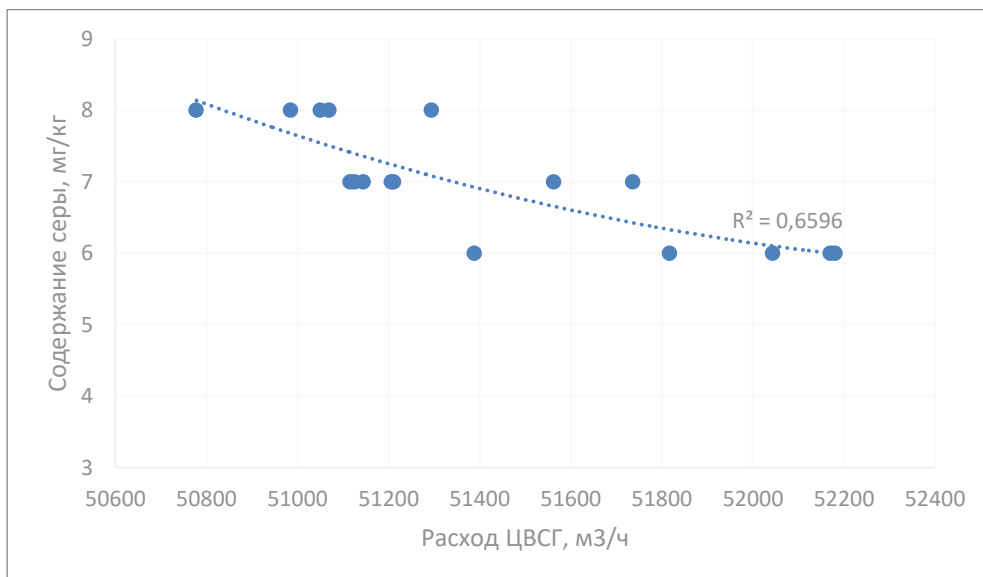


Рисунок 19 – График зависимости содержания серы в гидрогенизате от расхода ЦВСГ за февраль

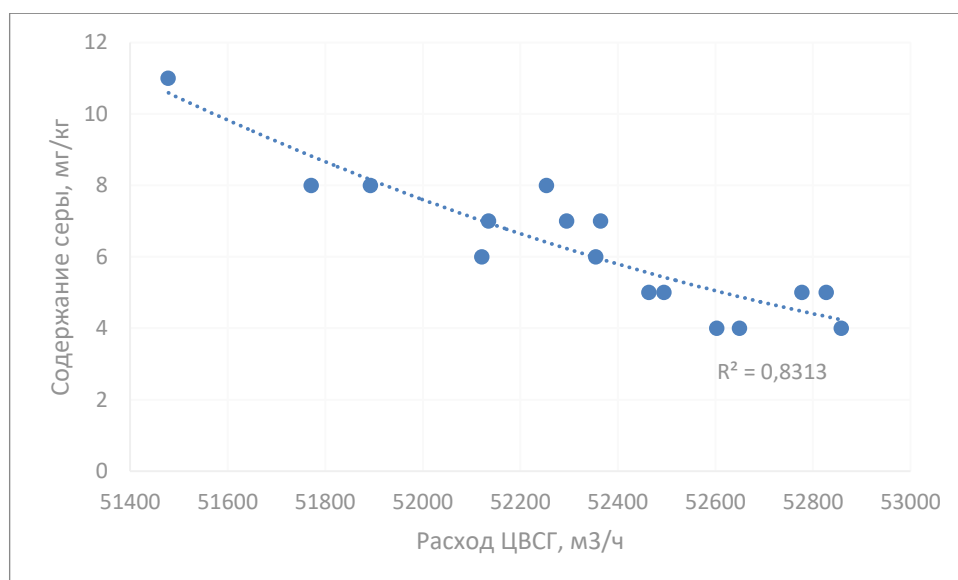


Рисунок 20 – График зависимости содержания серы в гидрогенизате от расхода ЦВСГ за март

Содержание серы в продукте уменьшается почти в 2 раза (с 10 до 4 мг/кг) с увеличением расхода ЦВСГ с 49700 до 52800 м<sup>3</sup>/ч. Известно, что чем выше расход ЦВСГ, тем выше степень обессеривания.

### 3.2 Результаты изменения СС и АС в процессе гидроочистки ДТ

Содержание серы в сырье и полученных гидрогенизатах после процесса гидроочистки дизельного топлива на промышленной установке Л-24/6 представлено в таблице 8.

Таблица 8 – Содержание СС в исходной фракции и гидрогенизатах при различных температурах процесса

Соединение	Содержание СС, % мас.					
	Проба 1		Проба 2		Проба 3	
	Сера в исх. сырье	Сера в продукте при 309°C	Сера в исх. сырье	Сера в продукте при 308,5°C	Сера в исх. сырье	Сера в продукте при 308°C
	<b>0,243</b>	<b>0,0007</b>	<b>0,2440</b>	<b>0,0008</b>	<b>0,2580</b>	<b>0,0009</b>
Сульфиды	0,1726	0,0003	0,1733	0,0003	0,1833	0,0004
Бензотиофены	0,7715	0,0021	0,7746	0,0024	0,8194	0,0027
Дибензотиофены	0,2206	0,0010	0,2215	0,0012	0,2342	0,0013

Исходная фракция содержит широкий набор сернистых соединений — сульфиды, гомологи бензо- и дибензотиофенов. Продукты, полученные после обессеривания представляют собой в частности гомологи бензо- и дибензотиофенов. В исходной фракции на долю БТ приходилось примерно 66,3 % мас. серы, ДБТ — около 18,9 % мас., в продуктах очистки при  $T = 308$  °С, доля дибензотиофеновой серы увеличивается до 29,5 % мас., в то время как доля бензтиофеновой серы снижается до 61,4 % мас. Увеличение температуры процесса до 309 °С способствует снижению бензотиофенов и дибензотиофенов примерно в 1.3 раза. Сульфидная сера также снижается, если в исходной фракции она составляла примерно 14,8 % мас., то в гидрогенизате – 7,1...9,1 % мас. в зависимости от температуры процесса. Таким образом, повышение температуры процесса ГО способствует увеличению степени удаления представленных соединений серы. Степень удаления СС при температурах 308, 308.5 и 309 °С составила 99.64, 99.67 и 99.71 %, соответственно.

В результате выделения азотсодержащих соединений согласно методике [20], получили растворимые в гексане (К-1) и гексанонерастворимые (К-2) высокомолекулярные азотистые основания (АО). Также методом экстракции рафината уксуснокислым раствором серной кислоты были выделены низкомолекулярные азотистые основания (К-3). Полученный выход данных концентратов на массу исходной пробы, взятой для анализа представлен в Таблице 9.

Таблица 9 – Выход концентратов АО

Номер образца	w, мас. %		
	К-1	К-2	К-3
До гидроочистки			
Проба 1	1,428	0,234	0,198
Проба 2	1,437	0,367	0,396
Проба 3	1,349	0,185	0,364
После гидроочистки			
Проба 1	1,104	0,172	0,190
Проба 2	1,111	0,294	0,384
Проба 3	1,043	0,134	0,347

В результате гидроочистки содержание высокомолекулярных азотистых оснований уменьшается следующим образом: для гексанорастворимых – в среднем на 23 %, для гексанонерастворимых – на 24 %. В случае низкомолекулярных азотистых оснований изменение выхода незначительно – он уменьшается на 4 % (Таблица 9).

Соединения высокомолекулярных АО, сконцентрированные в смолах, являются более реакционно-способными и претерпевают наибольшие превращения в ходе гидроочистки. Низкомолекулярные концентраты АО, входящие в состав алифатических и нафтеновых углеводородов, оказались наиболее устойчивыми соединениями.

Высокомолекулярные АО подвергаются гидрированию до слабоосновных и нейтральных соединений, которые являются более устойчивыми и далее не вступают в реакцию при данных условиях гидроочистки.

Таблица 10 - Содержание АС в исходной фракции и гидрогенизатах при различных температурах процесса

Соединение	Содержание, % мас.					
	Проба 1		Проба 2		Проба 3	
	Азот в исх. сырье	Азот в продукте при 309°C	Азот в исх. сырье	Азот в продукте при 308,5°C	Азота в исх. сырье	Азот в продукте при 308°C
Общее содержание азота	0,0107	0,0014	0,0135	0,0020	0,0151	0,0019
Содержание основного азота	0,0047	0,0003	0,0055	0,0002	0,0056	0,0002
Азотсодержащие соединения						
Хинолин	0,0217	0,0014	0,0253	0,0009	0,0258	0,0009
Пиридин	0,0133	0,0008	0,0155	0,0006	0,0158	0,0006
Пиррол	0,0096	0,0018	0,0127	0,0029	0,0151	0,0027
Индол	0,0167	0,0031	0,0223	0,0050	0,0264	0,0047
Карбазол	0,0238	0,0044	0,0318	0,0071	0,0377	0,0068

Исходная фракция включает такие азотсодержащие соединения как хинолин, пиридин, пиррол, индол, карбазол. Продукты, полученные после обессеривания содержат в большей степени пиррол, индол и карбазол. В исходной фракции преобладают хинолин и карбазол. Так на долю карбазола приходилось от 27,9 до 31,2 % мас. азота, на долю хинолина - от 21,3 до 25,5 % мас. В продуктах очистки при  $T = 308\text{ }^{\circ}\text{C}$  доля карбазола увеличивается до 38.2...43.3 % мас., в то время как доля хинолинового азота снижается до 12.2...5.5 % мас. Увеличение температуры процесса до  $309\text{ }^{\circ}\text{C}$  способствует снижению карбазола на 5,1 %. Таким образом, повышение температуры процесса ГО способствует увеличению степени удаления азотсодержащих соединений. Степень удаления АС при температурах 308, 308.5 и  $309\text{ }^{\circ}\text{C}$  составила 85.2, 86.9 и 87.4 %, соответственно. Степень удаления основного азота для всех представленных температур находится в районе 96 %.

## 4 ПОСТРОЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ

### 4.1 Формализованная схема превращений

На основании литературных и экспериментальных данных составлена формализованная схема протекающих реакций в процессе ГО дизельного топлива (рис. 21). Формализованная схема отражает превращения сера- и азотсодержащих соединений с учетом основных и наиболее влияющих реакций на процесс [22]. Реакции гидрирования индивидуальных сера- и азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельных фракций приведены в таблице 11.

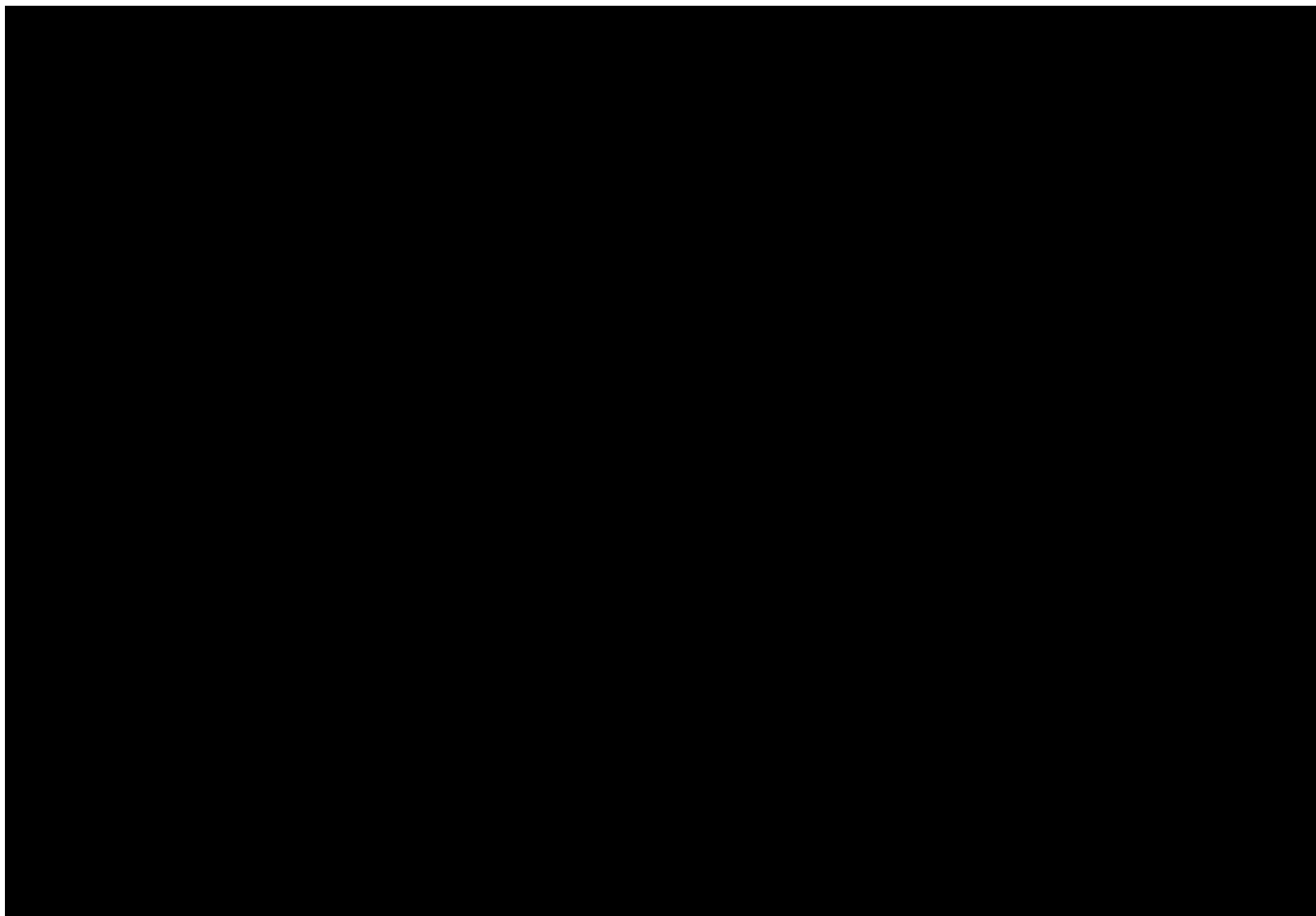


Рисунок 21 – Моделируемая формализованная схема превращений веществ в процессе гидроочистки дизельного топлива с учетом сера- и азотсодержащих соединений

В исходном дизельном топливе исследуемые азотсодержащие соединения представлены алкилпроизводными пиридина, хинолина, пиррола, индола и карбазола, а серосодержащие соединения представлены в виде сульфидов, тиофенов, бензотиофенов и дибензотиофенов.

Таблица 11 – Реакции гидроочистки согласно формализованной схеме:

		<b>Реакция</b>	
		Низкомолекулярные азотистые основания	
Азотистые соединения	Реакция пиридина до алканов:	$C_5H_5N + 5H_2 \rightarrow C_5H_{12} + NH_3$	
	Высокомолекулярные азотистые основания		
	Реакция хинолина до МАУ:	$C_9H_7N + 4H_2 \rightarrow C_9H_{12} + NH_3$	
	Нейтральные азотистые соединения:		
	Реакция пиррола до алкана:	$C_4H_5N + 4H_2 \rightarrow C_4H_{10} + NH_3$	
	Реакция индола до МАУ:	$C_8H_7N + 3H_2 \rightarrow C_8H_{10} + NH_3$	
	Реакция карбазола до ДАУ:	$C_{12}H_9N + 2H_2 \rightarrow C_{12}H_{10} + NH_3$	
	Сернистые соединения	Реакции сульфидов до парафинов	$C_8H_{18}S + 2H_2 \rightarrow 2C_4H_{10} + H_2S$
$C_9H_{20}S + 2H_2 \rightarrow C_4H_{10} + C_5H_{12} + H_2S$			
$C_{10}H_{22}S + 2H_2 \rightarrow 2C_5H_{12} + H_2S$			
$C_{11}H_{24}S + 2H_2 \rightarrow C_5H_{12}(\text{пентан}) + C_6H_{14}(3 - \text{метилпентан}) + H_2S$			
$C_{11}H_{24}S + 2H_2 \rightarrow C_5H_{12}(\text{пентан}) + C_6H_{14}(2 - \text{этилбутан}) + H_2S$			
$C_{12}H_{24}S + 2H_2 \rightarrow 2C_6H_{14} + H_2S$			
$C_{13}H_{28}S + 2H_2 \rightarrow C_6H_{14} + C_7H_{16} + H_2S$			
$C_{14}H_{30}S + 2H_2 \rightarrow 2C_7H_{16} + H_2S$			
$iC_{15}H_{32}S + 2H_2 \rightarrow C_7H_{16} + iC_8H_{18} + H_2S$			
Реакции тиофенов до парафинов		$C_4H_4S + 4H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$	
		$C_5H_6S + 4H_2 \rightarrow C_5H_{12} + H_2S$	
		$C_6H_8S + 4H_2 \rightarrow C_6H_{14} + H_2S$	
		$C_7H_{10}S + 4H_2 \rightarrow C_7H_{16} + H_2S$	
		$C_8H_{12}S + 4H_2 \rightarrow C_8H_{18} + H_2S$	
		$C_9H_{14}S + 4H_2 \rightarrow C_9H_{20} + H_2S$	
		$iC_8H_{12}S + 4H_2 \rightarrow iC_8H_{18} + H_2S$	
		$iC_9H_{14}S + 4H_2 \rightarrow iC_9H_{20} + H_2S$	
Реакции бензотиофенов до МАУ:		$C_8H_6S + 2H_2 \rightarrow C_8H_8 + H_2S$	
		$C_9H_8S + 2H_2 \rightarrow C_9H_{10} + H_2S$	
		$C_{10}H_{10}S + 2H_2 \rightarrow C_{10}H_{12} + H_2S$	
		$C_{11}H_{12}S + 2H_2 \rightarrow C_{11}H_{14} + H_2S$	



		Реакция
		$C_{12}H_{14}S + 2H_2 \rightarrow C_{12}H_{16} + H_2S$
		$C_{13}H_{16}S + 2H_2 \rightarrow C_{13}H_{18} + H_2S$
		$C_{14}H_{18}S + 2H_2 \rightarrow C_{14}H_{20} + H_2S$
Реакции дибензотиофенов до МАУ:		$C_8H_6S + 6H_2 \rightarrow C_8H_{16} + H_2S$
		$C_9H_8S + 6H_2 \rightarrow C_9H_{18} + H_2S$
		$C_{10}H_{10}S + 6H_2 \rightarrow C_{10}H_{20} + H_2S$
		$C_{11}H_{12}S + 6H_2 \rightarrow C_{11}H_{22} + H_2S$
		$C_{12}H_{14}S + 6H_2 \rightarrow C_{12}H_{24} + H_2S$
		$C_{13}H_{16}S + 6H_2 \rightarrow C_{13}H_{26} + H_2S$
		$C_{14}H_{18}S + 6H_2 \rightarrow C_{14}H_{28} + H_2S$
Реакции дибензотиофенов до ДАУ:		$C_{12}H_8S + 2H_2 \rightarrow C_{12}H_{10} + H_2S$
		$C_{13}H_{10}S + 2H_2 \rightarrow C_{13}H_{12} + H_2S$
		$C_{14}H_{12}S + 2H_2 \rightarrow C_{14}H_{14} + H_2S$
		$C_{15}H_{14}S + 2H_2 \rightarrow C_{15}H_{16} + H_2S$
		$C_{16}H_{16}S + 2H_2 \rightarrow C_{16}H_{18} + H_2S$
		$C_{17}H_{18}S + 2H_2 \rightarrow C_{17}H_{20} + H_2S$
		$C_{18}H_{20}S + 2H_2 \rightarrow C_{18}H_{22} + H_2S$
МАУ до нафтенов:		$C_8H_8 + 4H_2 \rightarrow C_8H_{16}$
		$C_9H_{10} + 4H_2 \rightarrow C_9H_{18}$
		$C_{10}H_{12} + 4H_2 \rightarrow C_{10}H_{20}$
		$C_{11}H_{14} + 4H_2 \rightarrow C_{11}H_{22}$
		$C_{12}H_{16} + 4H_2 \rightarrow C_{12}H_{24}$
		$C_{13}H_{18} + 4H_2 \rightarrow C_{13}H_{26}$
Реакции олефинов до парафинов		$C_6H_{12} + H_2 \rightarrow C_6H_{14}$
		$C_7H_{14} + H_2 \rightarrow C_7H_{16}$
		$C_8H_{16} + H_2 \rightarrow C_8H_{18}$
		$C_9H_{18} + H_2 \rightarrow C_9H_{20}$
		$C_{10}H_{20} + H_2 \rightarrow C_{10}H_{22}$
		$C_{11}H_{22} + H_2 \rightarrow C_{11}H_{24}$

#### 4.2 Построение кинетической модели процесса гидроочистки

Процесс гидроочистки основан на реакциях гидрогенолиза сера- и азотсодержащих соединений, также реакции гидрирования МАУ, ДАУ, ПАУ, олефинов, в результате чего соединения серы и азота превращаются в сероводород и аммиак, соответственно.

Опираясь на блок-схему превращений сера- и азотсодержащих веществ, составлена кинетическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива с учетом реакций, представленных в таблице 11.

Таблица 12 – Уравнения скоростей реакций в процессе ГО ДТ

Реакции	Уравнение скорости реакции
Гидрогенолиз пиридина	$W_1 = k_1 C_{\text{пиридин}} C_{H_2}^5$
Гидрогенолиз хинолина	$W_2 = k_2 C_{\text{хинолин}} C_{H_2}^4$
Гидрогенолиз пиррола	$W_3 = k_3 C_{\text{пиррол}} C_{H_2}^4$
Гидрогенолиз индола	$W_4 = k_4 C_{\text{индол}} C_{H_2}^3$
Гидрогенолиз карбазола	$W_5 = k_5 C_{\text{карбазол}} C_{H_2}^2$
Гидрогенолиз сульфидов/дисульфидов	$W_6 = k_6 C_{\text{сульфиды/дисульфиды}} C_{H_2}$
Гидрогенолиз тиофенов	$W_7 = k_7 C_{\text{тиофен}} C_{H_2}^4$
Гидрогенолиз бензотиофенов	$W_8 = k_8 C_{\text{бензотиофен}} C_{H_2}^3$
Гидрогенолиз дибензотиофенов	$W_9 = k_9 C_{\text{дибензотиофен}} C_{H_2}^2$
Гидрирование монароматических УВ	$W_{10} = k_{10} C_{\text{моноароматика}}$ $W_{11} = k_{11} C_{\text{моноароматика}} C_{H_2}$
Гидрирование диароматических УВ	$W_{12} = k_{12} C_{\text{диароматика}} C_{H_2}$ $W_{13} = k_{13} C_{\text{диароматика}}$
Гидрирование полиароматических УВ	$W_{14} = k_{14} C_{\text{полиароматика}}$ $W_{15} = k_{15} C_{\text{полиароматика}} C_{H_2}$
Гидрирование нафтенов	$W_{16} = k_{16} C_{\text{нафтен}} C_{H_2}$
Гидрирование олефинов	$W_{17} = k_{17} C_{\text{олефин}} C_{H_2}$

где  $W_{1...17}$  – скорости химических реакций, мас. %/ч;

$k_{1...17}$  – константы скоростей прямых химических реакций,  $c^{-1}$ ;

$C_i$  – концентрации компонентов ( $i$ ), участвующих в процессе гидроочистки, % мас.;

Разработанная математическая модель представляет из себя систему дифференциальных уравнений, которая выражает изменение концентраций реагентов по времени. Кинетическая модель процесса гидроочистки дизельных фракций представлена в таблице 13.

Таблица 13 – Кинетическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива

Компонент	Изменение концентрации компонента по времени
Пиридин	$\frac{dC_{\text{пиридин}}}{d\tau} = -W_1$
Хинолин	$\frac{dC_{\text{хинолин}}}{d\tau} = -W_2$
Пиррол	$\frac{dC_{\text{пиррол}}}{d\tau} = -W_3$
Индол	$\frac{dC_{\text{индол}}}{d\tau} = -W_4$
Карбазол	$\frac{dC_{\text{карбазол}}}{d\tau} = -W_5$
Сульфиды/дисульфиды	$\frac{dC_{\text{сульфиды/дисульфиды}}}{d\tau} = -W_6$
Тиофены	$\frac{dC_{\text{тиофен}}}{d\tau} = -W_7$
Бензотиофены	$\frac{dC_{\text{бензотиофен}}}{d\tau} = -W_8$
Дибензотиофены	$\frac{dC_{\text{дибензотиофен}}}{d\tau} = -W_9$
Моноароматические УВ	$\frac{dC_{\text{моноароматика}}}{d\tau} = W_2 + W_4 + W_8 + W_{12} - W_{10} - W_{11}$
Диароматические УВ	$\frac{dC_{\text{диароматика}}}{d\tau} = W_5 + W_9 + W_{10} + W_{15} - W_{12} - W_{13}$
Полиароматические УВ	$\frac{dC_{\text{полиароматика}}}{d\tau} = W_{13} - W_{14} - W_{15}$
Кокс	$\frac{dC_{\text{кокс}}}{d\tau} = W_{14}$
Нафтены	$\frac{dC_{\text{нафтены}}}{d\tau} = W_{11}$
Олефины	$\frac{dC_{\text{олефины}}}{d\tau} = W_{16}$
Алканы	$\frac{dC_{\text{алканы}}}{d\tau} = W_{17}$
Водород	$\frac{dC_{H_2}}{d\tau} = -5W_1 - 4W_2 - 4W_3 - 3W_4 - 2W_5 - W_6 - 4W_7 - 3W_8 - 2W_9 + W_{10} - W_{11} - W_{12} + W_{13} + W_{14} - W_{15} - W_{16} - W_{17}$
Аммиак	$\frac{dC_{NH_3}}{d\tau} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5$
Сероводород	$\frac{dC_{H_2S}}{d\tau} = W_6 + W_7 + W_8 + W_9$

где  $W_{1...17}$  – скорости химических реакций, мас. %/ч;

$C_i$  – концентрации компонентов, участвующих в процессе гидроочистки,  
% мас.;

$t$  – время реакции, ч.

Начальные условия  $t = 0; dC_i = C_{i,0}$

#### 4.3 Проверка модели на адекватность

Адекватность математической модели оценивали путем сравнения экспериментальных данных, полученных в условиях промышленной эксплуатации установки – данных мониторинга установки ГО ДТ Л-24/6 и результатов моделирования по содержанию серы и азота. Исходные данные - содержание МАУ, ДАУ, ПАУ, олефинов взяты из мониторинга работы установки для проведения расчета на математической модели.

В итоге было рассчитано содержание серы и азота в продукте и проведен сравнительный анализ с данными мониторинга установки по содержанию серы и азота.

Если погрешность расчетов не превышает погрешности экспериментальных данных, то разработанную модель можно считать адекватной.

Таблица 14 – Сравнение расчетных и экспериментальных данных по содержанию серы

Номер пробы	Содержание S в сырье, мас. % (экспер.)	Содержание S в продукте, мас. % Экспер.	Содержание S в продукте, мас. % (расч.)	Абсолютная погрешность	Относительная погрешность
1	0,2430	0,0007	0,0008	0,0001	14,3
2	0,2580	0,0008	0,0010	0,0002	25,0
3	0,2440	0,0008	0,0009	0,0001	12,5

Таблица 15 – Сравнение расчетных и экспериментальных данных по содержанию азота

Номер пробы	Содержание азота в сырье, мас. % (экспер.)	Содержание азота в продукте, мас. % Экспер.	Содержание азота в продукте, мас. % (расч.)	Абсолютная погрешность	Относительная погрешность
1	0,0107	0,0014	0,0012	0,0002	14,3
2	0,0135	0,0020	0,0016	0,0004	20,0
3	0,0151	0,0019	0,0022	0,0003	15,7

Относительная погрешность расчетов содержания серы не превышает 25 % и азота 20 %. Данные показатели значительны в результате очень низких концентраций по содержанию серы и азота в гидрогенизате. При этом абсолютная погрешность не превышает 0,0002 при расчете массовой доли серы и 0,0004 при расчете массовой доли азота. Таким образом, можно сделать вывод о адекватности разработанной математической модели и возможности ее использования для проведения технологических расчётов и дальнейшего исследования.

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

### **5.1 Предпроектный анализ**

Современный этап развития мировой экономики характеризуется повышенными требованиями к качеству продукции нефтеперерабатывающих предприятий, необходимости снижения воздействия на окружающую среду, сокращение расходов материальных и энергетических ресурсов.

Процесс гидроочистки является довольно распространенным и крупнотоннажным процессом нефтехимии и применяется практически на любом нефтеперерабатывающем заводе. Актуальность данного процесса связана с необходимостью удаления сернистых соединений из нефтяных дистиллятов, так как они ухудшают качество топлив, вызывают повышенное коксо- и нагарообразование в двигателе, увеличивают выбросы сернистых соединений в атмосферу, вызывает коррозию аппаратуры и в связи с чем, увеличивается необходимость совершенствования процесса гидроочистки. Для достижения этой цели ужесточаются регулирующие нормы и стандарты, способствующие охране окружающей среды и обеспечивающие улучшение структуры выходов, которые повышают качество товарных продуктов нефтепереработки. По мере ужесточения требований к качеству дизельного топлива, стали усложняться математические модели гидроочистки. Роль гидроочистки в нефтепереработке растет с каждым днем, тем самым процесс нуждается в усовершенствовании и разработке программных комплексов, на котором реализовывается математическая модель гидроочистки.

Данный проект позволяет внедрить конкурентноспособные инновационные технологии и способствует росту высочайшего статуса инженерных решений.

### 5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

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

Целевой рынок – сегменты рынка, на котором будет продаваться в будущем разработка. В свою очередь, сегмент рынка – это особым образом выделенная часть рынка, группы потребителей, обладающих определенными общими признаками.

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга).

Целевым рынком программного продукта являются НПЗ России, на которых есть установка гидроочистки.

В России немалое количество НПЗ, в связи с этим необходимо провести сегментацию и проанализировать каким именно предприятиям данная разработка наиболее необходима.

В данном случае критериями сегментирования будут являться месторасположение НПЗ и его ассортимент выпускаемой продукции.

Таблица 16 – Карта сегментирования рынка разработок в области математического моделирования гидроочистки дизельного топлива

Предприятие	Товарный продукт		
	Дизельное топливо	Товарный бензин	Авиационное топливо
А			
Б			
В			

Из таблицы 16 видно, что предприятие «А» выпускает только дизельное топливо, «Б» выпускает товарный бензин, а «В» все перечисленную продукцию – дизельное топливо, товарный бензин и авиационное топливо.

Анализ рынка показал, что результаты исследования и разработка будут интересны и актуальны для предприятий «А» и «В», а для «Б» разработка не актуальна, так как предприятие не занимается выпуском дизельного топлива.

### 5.1.2 Диаграмма Исикавы

Для анализа и формирования причинно-следственных связей, которые возникают при моделировании процесса гидроочистки дизельного топлива, построили диаграмму причины-следствия Исикавы, которая представляет собой инструментальное средство для систематического определения причин проблемы и последующее графическое представление.

Факторами, влияющими на объект анализа, являются: методы, оборудование и исполнитель.

На рисунке 22 представлена причинно-следственная диаграмма.



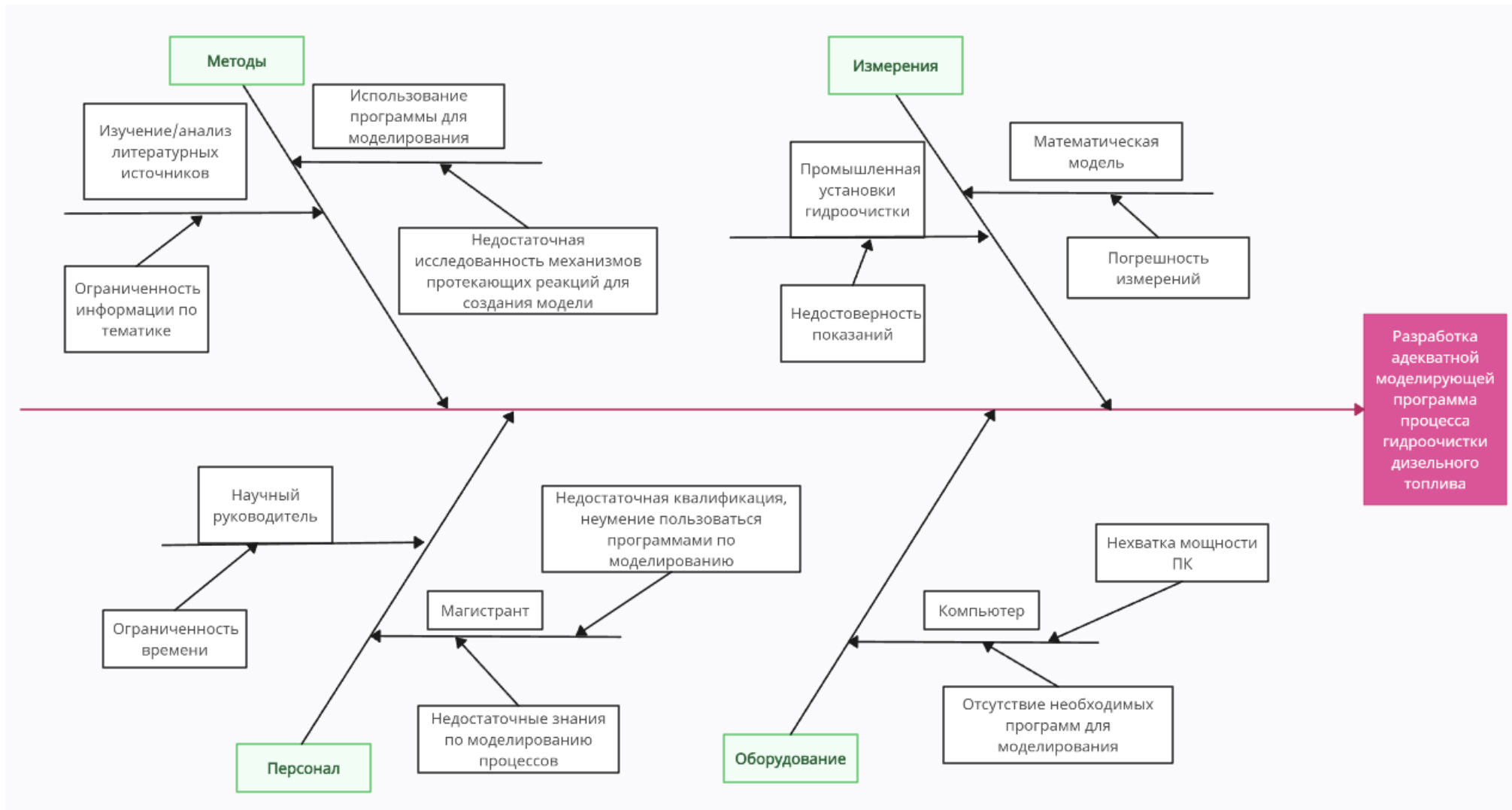


Рисунок 22 – Причинно-следственная программа Исикавы

### 5.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения), данные представлены в таблице 17 [23].

Таблица 17 – Оценка степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1	Определен имеющийся научно-технический задел	5	4
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	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	5	5
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	5	5
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	3
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	4
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	3	3
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	3	2
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	4	3
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	4	4
15	Проработан механизм реализации научного проекта	4	3
<b>ИТОГО БАЛЛОВ</b>		<b>55</b>	<b>50</b>

Из таблицы 17 видно, что оценка готовности научного проекта к коммерциализации по сумме баллов является выше среднего уровня, так как

суммарное количество баллов по каждому направлению находится в пределах от 59 до 45 [23]. Таким образом, проект достаточно проработан и готов к коммерциализации при проработке его слабых сторон.

#### **5.1.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования**

Коммерциализация научно-технического исследования предполагает поиск и отбор разработок для финансирования, привлечение инвестиций, внедрение разработок в производство и их дальнейшее сопровождение.

Методы коммерциализации научных разработок классифицируют следующим образом: торговля патентными лицензиями, передача ноу-хау, инжиниринг, франчайзинг, организация собственного предприятия, передача интеллектуальной собственности, организация совместных предприятий.

Коммерциализация результатов, полученных в результате выполнения данной работы, будет осуществляться как инжиниринг, который реализуется путем заключения договора на освоение и оптимизацию промышленного процесса, так как данный метод способствует наиболее выгодному и успешному усовершенствованию производственных процессов. В качестве консультанта выступает университет или кафедра, а производственная организация (завод, предприятие) выступают как заказчик.

#### **5.2 Инициация проекта**

Для определения внутренних и внешних заинтересованных сторон проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта, необходимо составление Устава научного проекта, на котором в рамках магистерской работы будет отражена информация о целях и результатах проекта, организационной структуре проекта, ограничениях и допущениях проекта.

## 5.2.1 Цели и результат проекта

В данном разделе имеется информация о заинтересованных сторонах проекта, иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Под заинтересованными сторонами проекта понимаются лица или организации, которые активно участвуют в проекте или интересы которых могут быть затронуты как положительно, так и отрицательно в ходе исполнения или в результате завершения проекта. В таблице 18 представлена информацию о заинтересованных сторонах проекта.

Таблица 18 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Научная группа (разработчики проекта)	1. Изучение новой области исследования и моделирования 2. Коммерческое продвижение проекта
Промышленное предприятие (фабрика, завод)	Получение проекта, способствующего оптимизации, энерго-и ресурсосбережению действующего производства.
Университет, в котором работала научная группа	Продвижение статуса учебного заведения, повышение научного престижа

В таблице 19 представлена информация о иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 19 - Иерархия целей проекта и критериях достижения целей.

Цели проекта:	Математическое моделирование процесса гидроочистки с учетом превращения сера- и азотсодержащих соединений.
Ожидаемые результаты проекта:	<ul style="list-style-type: none"><li>– Совершенствование математической модели путем учета сера- и азотсодержащих соединений;</li><li>– Проверка модели с использованием данных мониторинга работы установки гидроочистки;</li><li>– Изучение влияния технологических параметров на содержание серы и азота в дизельном топливе.</li></ul>

Критерии приемки результата проекта:	– Адекватность полученных на модели расчетов; – Простота использования.
Требования к результату проекта:	<b>Требование:</b>
	Результаты исследования должны соответствовать критериям приемки результата проекта.

### 5.2.2 Организационная структура проекта

На данном этапе работы необходимо решить следующие вопросы: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определить роль каждого участника в данном проекте, а также прописать функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте (табл. 20).

Таблица 20 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час.
1	Кривцова Н.И., НИ ТПУ, ИШПР, отделение химической инженерии, доцент	Руководитель проекта	Разработка технического задания, координирование проекта, консультирование по возникающим вопросам, исправление неточностей, утверждение итогового варианта проекта	72
2	Хертек Ч-С.Э., НИ ТПУ, ИШПР, отделение химической инженерии, магистрант	Исполнитель по проекту	Сбор и анализ литературных данных, выполнение экспериментальной части работы, получение и анализ результатов, оформление итогового варианта проекта	600
3	Креницына З.В., НИ ТПУ, отделение социально-гуманитарных наук, доцент	Эксперт проекта	Консультация по выполнению раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	2

4	Сечин А.А., НИ ТПУ, отделение общетехнических дисциплин, доцент	Эксперт проекта	Консультация по выполнению раздела «Социальная ответственность»	2
5	Уткина А.Н., НИ ТПУ, отделение иностраных языков, доцент	Эксперт проекта	Консультация по выполнению раздела на английском языке	2
<b>ИТОГО</b>				678

### 5.2.3 Ограничения и допущения проекта

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а также «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованы в рамках данного проекта [23].

В таблице 21 представлены ограничения проекта.

Таблица 21 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/допущения
Бюджет проекта	Материальная база научной группы (кафедры НИ ТПУ)
Источник финансирования	Материальная база научной группы (кафедры НИ ТПУ)
Сроки проекта	03.02.2023-27.05.2023
Дата утверждения плана управления проектом	03.02.2023
Дата завершения проекта	28.05.2023

## 5.3 Планирование управления научно-техническим проектом

### 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. На рисунке 23 представлена ИСР по проекту разработки программного продукта.

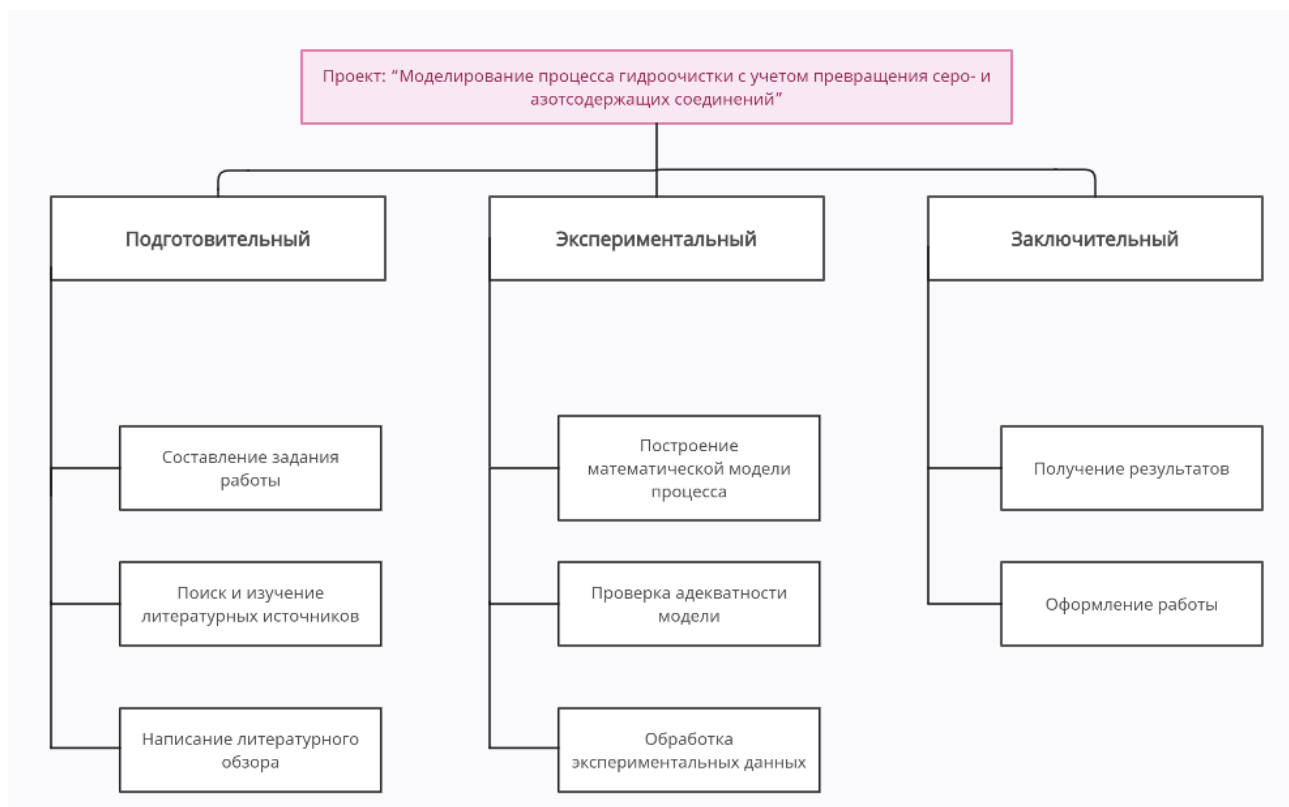


Рисунок 23 – ИСР разработки программного продукта

### 5.3.2 Контрольные события проекта

В рамках данного раздела необходимо определить ключевые события проекта, определить их даты и результаты, которые должны быть получены по состоянию на эти даты, информация представлена в таблице 22.

Таблица 22 – Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Определение направления планируемого исследования	03.02.2023	Задание по научной деятельности
2	Определение темы дипломного проекта	08.02.2023	Утвержденное задание на магистерскую диссертацию
3	Литературный обзор по теме проекта	13.02.2023	Литературный обзор диссертации
4	Постановка цели и задач исследования	22.02.2023	Раздел цели и задачи диссертации
5	Разработка плана экспериментальных работ	02.03.2023	Экспериментальная часть диссертации
6	Выполнение экспериментальных работ и их описание	09.03.2023	Экспериментальная часть диссертации

Продолжение таблицы 22

7	Построение математической модели	30.03.2023	Экспериментальная часть диссертации
8	Проведение исследований	20.04.2023	Экспериментальная часть диссертации
9	Обсуждение результатов	28.04.2023	Экспериментальная часть диссертации
10	Оформление дипломной работы	13.05.2023	Готовая магистерская диссертация
11	Предзащита дипломной работы	29.05.2023	Отзыв руководителя
12	Защита дипломной работы	09.06.2023	Диплом об окончании обучения в магистратуре

### 5.3.3 План проекта

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

Линейный график представлен в виде таблицы 23.

Календарный план представлен в виде диаграммы Ганта в таблице 24.

Таблица 23 – Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	Составление и утверждение технического задания	4	03.02.2023	07.02.2023	Кривцова Н.И.
2	Подбор и изучение литературы	4	08.02.2023	12.02.2023	Хертек Ч-С.Э.
3	Выбор направления исследования	8	13.02.2023	21.02.2023	Хертек Ч-С.Э.
4	Календарное планирование работ по теме	7	22.02.2023	01.03.2023	Кривцова Н.И.
5	Сбор и обработка экспериментальных данных	7	02.03.2023	09.03.2023	Хертек Ч-С.Э.
6	Построение математической модели	19	10.03.2023	29.03.2023	Хертек Ч-С.Э.



7	Исследование влияния технологических параметров процесса на работу установки	20	30.03.2023	19.04.2023	Хертек Ч-С.Э.
8	Выбор оптимального технологического режима работы установки	8	20.04.2023	27.04.2023	Хертек Ч-С.Э.
9	Обсуждение полученных результатов	5	28.04.2023	02.05.2023	Кривцова Н.И. Хертек Ч-С.Э.
10	Выводы	9	03.05.2023	12.05.2023	Кривцова Н.И. Хертек Ч-С.Э.
11	Оформление ВКР	14	13.05.2023	27.05.2023	Хертек Ч-С.Э.
ИТОГО:		105			

Таблица 24 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Код работ ы (из ИСП)	Вид работ	Исполнител и	$T_{кв}$ кал · дн.	Продолжительность выполнения работ												
				Февраль			Март			Апрель			Май			
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
1	Составление и утверждение технического задания	Кривцова Н.И.	4	■												
2	Подбор и изучение литературы	Хертек Ч-С.Э.	4		■											
3	Выбор направления исследования	Хертек Ч-С.Э.	8			■										
4	Календарное планирование работ по теме	Кривцова Н.И.	7			■										
5	Сбор и обработка экспериментальных данных	Хертек Ч-С.Э.	7				■									
6	Построение математической модели	Хертек Ч-С.Э.	19					■	■							



### **Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов)**

В данную статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода.

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 26.

Таблица 26 - Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Количество, шт	Цена за единицу, руб	Сумма, руб
Тетрадь для записей	2	45	90
Ручка	4	30	120
Картридж для принтера	1	600	600
Бумага А4 для принтера	500	0,7	350
Всего за материалы			1160,0
Транспортно-заготовительные расходы (5%)			58,0
Итого по статье:			1218,0

### **Специальное оборудование и программное обеспечение для научных (экспериментальных) работ**

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стендов, устройств и механизмов) и программного обеспечения, необходимого для проведения работ по конкретной теме. Данные затраты приведены в таблице 27.

Таблица 27 – Расчет затрат по статье «Спецоборудования для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Количество единиц оборудования	Цена единиц оборудования, тыс. руб.	Общая стоимость оборудования, тыс. руб.
1	Компьютер	1	15,0	24,8
2	Принтер	1	8,0	
3	ПО Microsoft Office	1	1,8	

### Основная заработная плата

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы (размер определяется Положением об оплате труда).

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп},$$

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

Основная заработная плата ( $Z_{осн}$ ) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}$$

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}$$

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 научнотехнического персонала, раб.дн. (таблица 28).

Таблица 28 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистрант
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	0	0
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	275

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{б}} \cdot (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}},$$

где  $Z_{\text{б}}$  – базовый оклад, руб.;

$k_{\text{пр}}$  – премиальный коэффициент;

$k_{\text{д}}$  – коэффициент доплат и надбавок;

$k_{\text{р}}$  – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 29.

Таблица 29 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$Z_{\text{б}}$ , руб.	$k_{\text{пр}}$	$k_{\text{д}}$	$k_{\text{р}}$	$Z_{\text{м}}$ , руб.	$Z_{\text{дн}}$ , руб.	$T_{\text{раб}}$ , раб. дн.	$Z_{\text{осн}}$ , руб.
Руководитель	39300	-	0,15	1,3	56985	2361	28	66108
Магистрант	26200	-	-	1,3	34060	1387	84	116508
Итого:					182616			

## **Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала**

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

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

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

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

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

В таблице 30 приведен расчёт основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 30 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Магистрант
Основная зарплата	66108	116508
Дополнительная зарплата (12%)	7933	13981
Итого по статье $C_{\text{зп}}$	74041	130489

### **Отчисления на социальные нужды**

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

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

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

Стипендиальные выплаты студентам и аспирантам не облагаются налогом

$$C_{\text{внеб}} = 0,3 \cdot 74041 = 22212 \text{ руб}$$

### **Научные и производственные командировки**

В эту статью включаются расходы по командировкам научного и производственного персонала, связанного с непосредственным выполнением

конкретного проекта, величина которых принимается в размере 10% от основной и дополнительной заработной платы всего персонала, занятого на выполнении данной темы.

$$C_{\text{команд}} = 0,1 \cdot (74041 + 130489) = 20453 \text{ руб.}$$

## 5.5 Организационная структура проекта

Подходящая организационной структура данного проекта – проектная, которая представлена на рисунке 24.

В таблице 31 представлен выбор организационной структуры проекта.

Таблица 31 – Выбор организационной структуры проекта

Критерии выбора	Проектная
Степень неопределенности условий реализации проекта	Высокая
Технология проекта	Новая
Сложность проекта	Высокая
Взаимозависимость между отдельными частями проекта	Высокая
Критичность фактора	Высокая
Взаимосвязь и взаимозависимость проекта от организаций более высокого уровня	Низкая



Рисунок 24 – Проектная структура проекта

## 5.6 Матрица ответственности

Между участниками проекта формируется матрица ответственности для распределения ответственности между участниками проекта, представленная в таблице 32.

Степень участия может характеризоваться следующим образом: ответственный (О), исполнитель (И), утверждающее лицо (У) и согласующее лицо (С).

Таблица 32 – Матрица ответственности

Этапы проекта	Руководитель проекта	Магистрант
Формирование технического задания	И	О
Выбор методики исследования	С	И
Изучение литературы по теме ВКР	С	И
Выполнение исследования и проведение расчетов	С	И
Обработка и обсуждение полученных результатов	С	И
Оформление ВКР	С	И

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

Эффективность научного ресурсосберегающего проекта включает в себя социальную эффективность, экономическую и бюджетную эффективность. Показатели общественной эффективности учитывают социально-экономические последствия осуществления инвестиционного проекта как для общества в целом, в том числе непосредственные результаты и затраты проекта, так и затраты, и результаты в смежных секторах экономики, экологические, социальные и иные внеэкономические эффекты.



### 5.7.1 Оценка сравнительной эффективности исследования

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

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

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}}$$

где  $I_{\Phi}^p$  - интегральный финансовый показатель разработки;

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

$\Phi_{max}$  – максимальная стоимость исполнения научноисследовательского 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 следующим образом:

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

где  $I_m$  – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;  
 $a_i$  – весовой коэффициент  $i$ -го параметра;  
 $b_i^a$ ,  $b_i^p$  – бальная оценка  $i$ -го параметра для аналога и разработки,  
устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;  
 $n$  – число параметров сравнения.

Таблица 33 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1
1. Удобство в эксплуатации	0,1	5	4
2. Адекватность получаемых расчетов	0,3	5	4
3. Простота использования программы	0,1	5	4
4. Распространенность к различным установкам	0,1	3	3
5. Надежность	0,2	4	3
6. Энергосбережение	0,2	4	4
ИТОГО:	1	26	22

$$I_m^p = 5 \cdot 0,1 + 5 \cdot 0,3 + 5 \cdot 0,1 + 3 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,2 = 4,4$$

$$I_m^a = 4 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,3 + 4 \cdot 0,1 + 3 \cdot 0,1 + 3 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,2 = 3,7$$

Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{фин}}^p}{I_{\text{фин}}^a} = \frac{4,4}{3,7} = 1,19,$$

где  $\mathcal{E}_{\text{ср}}$  – сравнительная эффективность проекта.

Сравнение значений эффективности проектов говорит о том, что данный вариант решения поставленной в магистерской работе технической задачи с точки зрения финансовой и ресурсной эффективности является соответствующим и эффективным.

В ходе выполнения данного раздела были определены финансовый показатель разработки, показатель ресурсоэффективности, интегральный показатель эффективности.

*Вывод по разделу:* В ходе выполнения данного раздела оценили коммерческий потенциал НТИ, разработали устав научно-технического проекта, провели планирование процесса НТИ (структуру и график проведения, бюджет) и провели оценку сравнительной эффективности исследования.

## **6. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ**

Гидроочистка является важной частью нефтепереработки. Гидроочистка применяется для удаления из нефтепродуктов различных гетероатомных соединений (в первую очередь, сера-, азот и кислородсодержащих соединений), непредельных и ароматических углеводородов, улучшения цвета и запаха продуктов, повышения качества масел и топлив, подготовки сырья каталитического крекинга, риформинг и др. В результате гидроочистки снижается содержание вредных примесей, уменьшается коррозия аппаратуры, улучшается экология производства.

Выполнение магистерской диссертации осуществлялось в аудитории 133, расположенной на первом этаже учебного корпуса номер 2 Томского политехнического университета. Аудитория 133 оборудована 12 ЭВМ, соответствующих требованиям [25]. Экспериментальная часть выпускной квалификационной работы осуществлялась на ПК. Рабочая зона представляет собой аудиторию, оборудованную системами отопления и кондиционирования воздуха.

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

Основным нормативным документом, отражающим права и обязанности сотрудника и работодателя, является Федеральный закон «Об основах охраны труда в Российской Федерации» от 17.07.1999 N 181-ФЗ [26].

Обязательное социальное страхование от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний осуществляется в Российской Федерации с января 2000 года в соответствии с Федеральным законом от 24.07.1998 г. N°125-ФЗ «Об обязательном социальном страховании от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний».

Федеральный закон Российской Федерации N 426-ФЗ [27] устанавливает правовые и организационные основы и порядок проведения

специальной оценки условий труда, определяет правовое положение, права, обязанности и ответственность участников оценки условий труда.

Среди федеральных законов о труде основополагающим является Трудовой кодекс Российской Федерации – кодифицированный законодательный акт (кодекс) о труде, Федеральный закон № 197-ФЗ от 30 декабря 2001 года [28]. Данный закон устанавливает взаимные права и обязанности работников и работодателей, регламентирует порядок и сроки заключения трудового договора и его расторжения, а также социальные гарантии работников и порядок рассмотрения трудовых споров.

При выполнении работы необходимо следовать требованиям СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы» [29].

## 6.2 Производственная безопасность

### 6.2.1 Анализ вредных воздействий на рабочем месте

При выполнении работ на персональном компьютере (ПЭВМ) согласно «ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация» могут иметь место следующие факторы, представленные в таблице 34.

Таблица 34 – Возможные вредные и опасные факторы при моделировании и эксплуатации модели гидроочистки дизельной фракции

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Нормативные документы		
	Разработка	Эксплуатация	
Зрительное напряжение	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы» [29]
Опасные и вредные производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении	+	+	СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений [30]

работающего			
Нервно-психические перегрузки, связанные с напряженностью трудового процесса	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы [31]
Повышенный уровень шума	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы [31]
Опасные и вредные производственные факторы, связанные со световой средой	+	+	СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95* [32]
Производственные факторы, связанные с наличием электростатического поля и электромагнитных полей радиочастотного диапазона	+	+	ГОСТ 12.1.006-84 ССБТ. Электромагнитные поля радиочастот. Общие требования безопасности [33]
Производственные факторы, связанные с электрическим током	+	+	ГОСТ 12.1.038-82 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов [34]
Пожарная опасность	+	+	Федеральный закон от 22.07.2013г. №123-ФЗ[35]

### **Зрительное напряжение**

Работа на ПК сопровождается постоянным и значительным напряжением функций зрительного анализатора. Для минимизации перегрузки зрительного аппарата необходимо учитывать нормы освещенности и расположение ПК.

Для предупреждения преждевременной утомляемости пользователей ПЭВМ рекомендуется организовывать рабочую смену путем чередования работ с использованием ПЭВМ и без него.

### **Опасные и вредные производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды**

Большую часть времени активной жизнедеятельности человека занимает целенаправленная профессиональная работа, осуществляемая в условиях конкретной производственной среды, которая при несоблюдении

принятых нормативных требований может неблагоприятно повлиять на его работоспособность и на его здоровье. При соблюдении норм всех параметров к концу рабочего дня человек меньше устает, сохраняет бодрость и хорошее настроение. Микроклимат рабочего помещения – это состояние внутренней среды, в которой работник находится 7-8 часов.

Соблюдение гигиенических требований к микроклимату производственных помещений позволяет поддерживать на рабочем месте здоровую, благоприятную для организма человека обстановку. Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочем месте для помещений данных категорий приведены в таблице 35. В аудитории 133 показатели микроклимата соответствуют допустимым [30].

Таблица 35 – Оптимальные характеристики микроклимата [30]

Период года	Категория работ по уровню затрат, Вт	Температура воздуха, °С	Относительная влажность воздуха, %
Холодный	Ia (до 139)	22 ÷ 24	60 ÷ 40
	Iб (140 – 174)	21 ÷ 23	60 ÷ 40
Теплый	Ia (до 139)	23 ÷ 25	60 ÷ 40
	Iб (140 – 174)	22 ÷ 24	60 ÷ 40

### **Нервно-психические перегрузки, связанные с напряженностью трудового процесса**

Нервно-психические перегрузки при работе с персональным компьютером могут быть вызваны рядом факторов, среди которых: нарушение микроклимата, монотонность труда, умственное перенапряжение, вызванное информационной нагрузкой и т.д.

Для ликвидации условий, ведущих к преждевременному утомлению, предусматриваются мероприятия по рационализации режимов труда и отдыха, гимнастика, музыкальное вещание и т.д. Медико-профилактические меры предусматривают предварительные и периодические медицинские осмотры, своевременное лечение заболеваний.

Продолжительность работы за компьютером для студентов не более 3-х академических часов с суммарным временем непосредственной работы не больше 50% от общего времени учебного занятия.

### **Повышенный уровень шума**

Работающий компьютер создает акустические шумы, включая ультразвук. При выполнении основной работы на мониторах и ПЭВМ (диспетчерские, операторские, залы вычислительной техники и т.д.), где работают сотрудники, студенты, уровень шума не должен превышать 60 дБА, в помещениях операторов ЭВМ (без дисплеев) — 65 дБА, на рабочих местах в помещениях, где размещаются шумные агрегаты вычислительных машин — 75 дБА (СанПиН 2.2.4.335916). Условия труда в аудитории 133 по показателям шума соответствуют допустимым [36].

### **Опасные и вредные производственные факторы, связанные со световой средой**

Для нормализации освещенности рабочего места в помещении применяется специально организованное освещение. Рабочее освещение бывает двух типов — *общее* (при котором необходимая для выполнения работ освещенность создается на всей территории рабочей зоны) и *комбинированное* (при котором общее освещение обеспечивает только отсутствие резких яркостных перепадов на территории рабочей зоны, а необходимая для выполнения работ освещенность создается с помощью местных светильников непосредственно на рабочем месте). Применение только местного освещения в производственных помещениях не допускается, так как приводит к быстрому утомлению глаз.

Основные требования и значения нормируемой освещенности рабочих поверхностей изложены в СНиП 23-05—95 «Естественное и искусственное освещение». Светильники должны соответствовать требованиям норм



пожарной безопасности НПБ 249—97 «Светильники. Требования пожарной безопасности. Методы испытаний».

Расчет общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока, учитывающим отраженный от потолка и стен световой поток. Длина помещения  $A = 6$  м, ширина  $B = 5,0$  м, высота  $H = 3$  м, высота рабочей поверхности над полом  $h_p = 0,8$  м. При малом выделении пыли в аудитории коэффициент запаса равен  $K_3=1,5$ .

$$\text{Площадь помещения: } S = A \cdot B = 6 \cdot 5 = 30,0 \text{ м}^2$$

Выберем лампы ЛД с мощностью по 40 Вт и световым потоком 2300 Лм, двухламповые светильники типа ОД–2–40. Светильники, длина которых 1230 мм, ширина – 266 мм, высота – 158 мм. Для люминесцентных ламп коэффициент неравномерности  $Z = 1,1$ .

Величина  $\lambda$  для люминесцентных светильников без защитной решетки равна 1,4 и расстояние светильников от перекрытия  $h_c = 0,16$  м.

Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле:  $h = H - h_p - h_c = 3 - 0,8 - 0,16 = 2,04$  м

Расстояние между соседними светильниками:  $L = \lambda \cdot h = 1,4 \cdot 2,04 = 2,856$  м

Число рядов светильников в помещении:

$$n_{\text{ряд}} = \frac{B - \frac{2}{3}L}{L} + 1 = \frac{5 - \frac{2}{3} \cdot 2,856}{2,856} + 1 \approx 2$$

Число светильников в ряду:

$$n_{\text{св}} = \frac{A - \frac{2}{3}L}{l_{\text{св}} + 0,5} = \frac{6 - \frac{2}{3} \cdot 2,856}{1,23 + 0,5} \approx 2$$

Общее количество светильников равно:  $N = n_{\text{ряд}} \cdot n_{\text{св}} = 2 \cdot 2 = 4$

Расстояние от рядов светильников до стены определяется по формуле:

$$l = \frac{L}{3} = \frac{2,856}{3} = 0,952 \text{ м}$$

Индекс помещения определяется по формуле:

$$i = \frac{S}{h(A + B)} = \frac{30}{2,04(6 + 5)} = 1,34$$

На рис. 25 представлен план помещения и размещения светильников.

Коэффициент использования светового потока для светильников с люминесцентными лампами при коэффициенте отражения потолка  $\rho_{\text{п}} = 70\%$ , коэффициенте отражения стен  $\rho_{\text{ст}} = 50\%$  и индексе помещения  $i = 1,34$  равен  $\eta = 0,54$ .

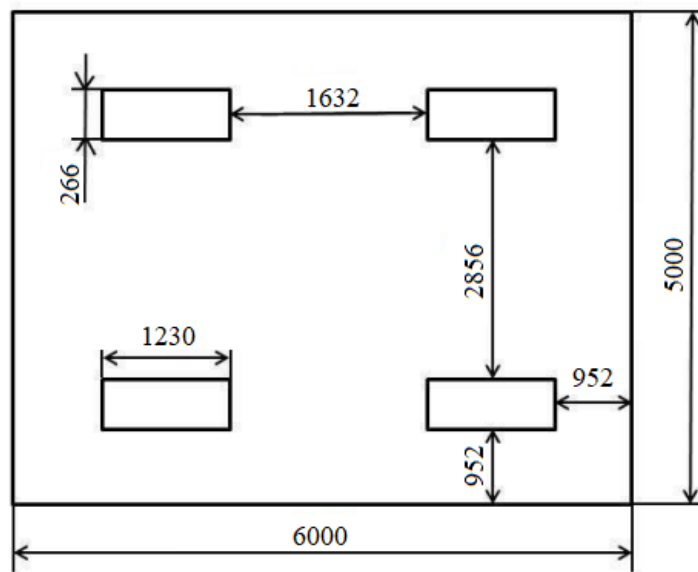


Рисунок 25 – План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами

Потребный световой поток одной люминесцентной лампы светильника определяется по формуле:

$$\Phi_{\text{п}} = \frac{E \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{n \cdot N \cdot \eta} = \frac{200 \cdot 30 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{2 \cdot 4 \cdot 0,54} = 2292 \text{ Лм}$$

Проверим выполнение условия:

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

$$\frac{\Phi_{\text{станд.}} - \Phi_{\text{расч.}}}{\Phi_{\text{станд.}}} \cdot 100\% = \frac{2300 - 2292}{2300} \cdot 100\% = 0,347\%$$

Следовательно  $-10\% \leq 0,35\% \leq +20\%$  - необходимый световой поток лампы не выходит за пределы требуемого диапазона.

### **Производственные факторы, связанные с наличием электростатического поля и электромагнитных полей**

Облучение ЭМП большой интенсивности может привести к разрушительным изменениям в тканях и органах. Длительное хроническое воздействие ЭМП небольшой интенсивности (не вызывающих теплового эффекта) приводит к различным нервным и сердечно-сосудистым расстройствам (головной боли, утомляемости, нарушению сна, боли в области сердца и т. п.).

Допустимые уровни ЭМП, создаваемых ЭВМ на рабочем месте представлены в таблице 36. Уровни ЭМП на рабочем месте в 133 аудитории соответствуют допустимым уровням.

Таблица 36 – Допустимые уровни ЭМП, создаваемых ЭВМ [36]

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

### **Производственные факторы, связанные с электрическим током**

Электрический ток является одним из наиболее опасных производственных факторов. В деятельности организации широко используется электричество для питания компьютерной техники, которая может являться источником опасности. Несоблюдение правил ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. «Электробезопасность. Поражение электрическим током может произойти при прикосновении к токоведущим частям, находящимся под напряжением, на которых остался заряд или появилось напряжение. Для переменного тока частотой 50 Гц допустимое значение напряжения

прикосновения составляет 2 В, а силы тока – 0,3 мА, для тока частотой 400 Гц, соответственно – 2 В и 0,4 мА, для постоянного тока – 8 В и 1 мА.

Для защиты от поражения электрическим током в нормальном режиме эксплуатации электроустановок в компьютерной аудитории и лаборатории применяются следующие меры защиты, в соответствии с ПУЭ [37]: защитное заземление и зануление; изолирующие электрозащитные средства; устройства автоматического отключения питания.

### **Пожарная опасность**

При работе с ПК необходимо соблюдать правила пожарной безопасности. В целях безопасности важно ознакомиться с противопожарными правилами поведения, знать план эвакуации в случае пожара, знать место расположения огнетушителей в компьютерной аудитории.

В целях пожарной безопасности компьютерная аудитория должна быть оснащена: средствами пожаротушения; средствами защиты от несанкционированного проникновения: металлическими дверями, системой сигнализации; кондиционером (по необходимости).

Меры, которые нужно предпринять, если в помещении началось возгорание, следующие: отключить все электронное оборудование, принять оговоренные заранее меры для ликвидации возгорания, эвакуировать материальные ценности по возможности, сообщить о пожаре в соответствующие службы – дежурному, руководству, на контрольный пункт.

### **6.2.2 Анализ опасных воздействий на производстве**

При гидроочистке дизельного топлива на установке присутствуют взрывопожароопасные и токсичные вещества. К вредным веществам в первую очередь относятся оксиды азота и серы, монооксид углерода, непрореагировавшие углеводороды, особенно ароматические.

Оксид азота(II) является кровяным ядом и способен связывать молекулы гемоглобина, фактически выводя их из процесса переноса кислорода к жизненно важным органам [38].

Сероводород. При вдыхании сероводород парализует обонятельные нервы, и человек перестаёт ощущать запах газа, который оказывает смертельное действие.

Оксид углерода CO. При вдыхании оксид углерода блокирует поступление кислорода в кровь и вследствие этого вызывает головные боли, тошноту, а в более высоких концентрациях - даже смерть.

Непрореагировавшие углеводороды под воздействием солнечного света дополнительно вступают в реакции с окислами азота, образуя озон и перекиси. Последние вызывают раздражение глаз, горла, носа, губят растения. Являются причиной раковых и предраковых поражений.

**Механические опасности.** Множество элементов установки гидроочистки содержат механические движущиеся части. С целью предотвращения травм, получаемых от движущихся механических частей, следует проводить постоянный контроль наличия и надежности крепления ограждений (кожухов) вращающихся частей оборудования, соблюдать правила техники безопасности.

**Термические опасности.** В ходе процесса гидроочистки газосырьевая смесь подвергается нагреву до температур, не менее 340 °С. В аппаратах проходят процессы с веществами в газообразном состоянии при высоких температурах и давлениях. Присутствие на установке аппаратов и трубопроводов с высокой температурой создает опасность термических ожогов. С целью предотвращения возникновения ожогов необходимо производить контроль безупречности состояния тепловой изоляции, использования предусмотренной спец. одежды, соблюдения правил техники безопасности.

**Электробезопасность.** При движении диэлектрических продуктов, таких как газ, жидкости, нефтепродукты по стальным трубопроводам и аппаратам создаются условия, способствующие возникновению зарядов статического электричества на установке. Во взрывоопасных производствах искровые разряды статического электричества вызывают взрывы или пожары, могут повлечь за собой аварии и несчастные случаи.

Для предотвращения возникновения разрядов статического электричества, защиты от вторичных проявлений молний выполнены следующие мероприятия:

1. все технологические аппараты, содержащие взрывоопасные смеси, нефтепродуктопроводы присоединяются к заземляющему устройству;
2. применяются общие заземляющие устройства;
3. все аппараты и трубопроводы герметизированы;
4. диаметры всех трубопроводов рассчитывались и принимались с учетом допустимых скоростей движения жидкости по трубопроводам;
5. для предотвращения возникновения искровых разрядов при движении газов и паров в трубопроводах и аппаратах исключено присутствие в газовых и паровых потоках твердых частиц;
6. в проекте приняты буйковые уровнемеры, имеющие заземление;
7. предусмотрена постоянная продувка электродвигателей компрессоров.

**Пожаровзрывобезопасность.** Потенциальная опасность технологических блоков, где находятся взрывопожароопасные продукты, заключается в возможности разгерметизации аппаратов и трубопроводов, проливе горючих жидких продуктов, выбросе парогазовой, взрывоопасной среды.

Меры по предупреждению аварийной разгерметизации технологических систем: обеспечение соответствия устройства и эксплуатации технологических систем; своевременное проведение

технического освидетельствования технологического оборудования; соблюдение действующих норм и правил промышленной безопасности и норм; обеспечение мер безопасности при организации и проведении технического обслуживания систем и ремонта оборудования; эксплуатация только исправного оборудования; исключение возможности внешних воздействий на элементы технологических систем установки.

### 6.3 Экологическая безопасность

При моделировании процесса гидроочистки пользовались ПК, поэтому сложно оценивать экологическую безопасность. Но мы рассмотрим влияние сточных вод и отходов на окружающую среду. В таблице 37 приведены твердые и жидкие отходы и мероприятия по утилизации, а в таблице 38 сточные воды и условия утилизации.

Таблица 37 – Твердые и жидкие отходы

Наименование отхода	Место складирования, транспортировка	Условие (метод) и место захоронения, обезвреживания, утилизации
Отработанный катализатор	Бочки на бетонированной площадке установки	Отработанный катализатор направляется на специализированное предприятие.
Керамические шары	Бочки на бетонированной площадке установки	Захоронение на НТО
Нефтешлам после зачистки аппаратов	Герметичные контейнеры, вывоз автотранспортом	Вывозится автотранспортом на установку переработки нефтешламов
Отработанные масла компрессорные	Временное хранение отхода перед отправкой на переработку и его транспортировка должны осуществляться в закрытой таре	Отправляется на переработку за пределы завода

Таблица 38 – Сточные воды

Наименование стоков	Условия (метод) ликвидации, обезвреживания, утилизации,	Периодичность сбросов	Установленная норма содержания загрязнений в стоках
Производственные стоки	Очистные сооружения завода	Постоянно	Нефтепродукты (суммарно) - не более 1000 мг/дм <sup>3</sup> Сульфиды – отсутствие; рН - 6,5÷8,5;
Технологический конденсат	Подвергается переработке на установке отпарки кислых стоков (КПС).	Постоянно	Нефтепродукты (суммарно) - не более 200 мг/дм <sup>3</sup> ; Сульфиды - не нормируются; Аммонийный азот – не более 500 мг/дм <sup>3</sup> ; Фенолы – не более 300 мг/дм <sup>3</sup> ; рН - 6,5÷8,5
Отработанный раствор каустической соды	Вывозится вакуум - бочкой	Периодически при работе блока защелачивания	Не нормируется

### 6.3.1 Мероприятия по охране окружающей среды

С целью уменьшения неорганизованных выбросов вредных веществ, связанных с неплотностями аппаратуры, арматуры, фланцевых соединений, уплотнений, дренажей и т.п. на установке необходимо предусмотреть следующее:

- во фланцевых соединениях, работающих при высоких температурах и давлениях, применяются прокладки из алюминия, меди и др. металлов;
- Контроль утечки уплотнительной жидкости в двойных торцевых уплотнениях осуществляется по изменению показаний расходомера, изменению уровня в емкости уплотнительной жидкости;
- постоянный автоматический контроль загазованности в местах максимально возможных выделений углеводородов;
- максимально возможное использование аппаратов воздушного охлаждения;
- для защиты аппаратов и трубопроводов от разрыва устанавливаются предохранительные клапаны, сбросы вредных веществ от которых осуществляются в закрытую факельную систему.



## 6.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Возможные аварийные ситуации и правила остановки производственного объекта:

**Прекращение подачи сырья.** Со щита операторной или по месту: уменьшить шуровку печи; прекратить подачу сырья в тройники смешения, остановить насосы; по мере снижения уровней в сепараторах, перекрыть арматуру на перетоках; наладить циркуляцию; перекрыть подачу перегретого пара в колонну, продолжать циркуляцию ВСГ в системе высокого давления.

**Прекращение подачи свежего водородсодержащего газа.** Необходимо: потушить форсунки печи, проверить срабатывание клапанов – отсекаелей на подаче топлива к форсункам, перекрыть арматуру на подаче топлива к форсункам печи; продолжить циркуляцию ВСГ по рабочей схеме с целью продувки реакторов от нефтепродуктов; отключить система высокого давления от системы стабилизации; прекратить подачу раствора МДЭА.

**Прекращение подачи электроэнергии.** Останавливаются компрессоры, насосы, вентиляторы, вентиляторы аппаратов воздушного охлаждения, электродвигатели электрозадвижек. При отключении электроэнергии на один ввод срабатывает система автоматического включения резерва. Если АВР не сработала или отключаются оба ввода, технологический персонал обязан: перекрыть запорную арматуру на центральном насосе и компрессорах, установить тумблеры всех электродвигателей в положение «выключено», по возможности поддерживать давление на реакторном блоке.

**Остановка циркуляционного компрессора.** Технологический персонал обязан: перекрыть запорную арматуру на компрессоре и выход с установки, наладить циркуляцию по блокам стабилизации по малому, по возможности поддерживать давление на реакторном блоке.

**При разгерметизации аппаратов и трубопроводов** сообщить диспетчеру завода, администрации цеха; вызвать газоспасательную службу и

пожарную команду; подать аварийный пар в систему паротушения печей, открытием электрозадвижки; установить причину аварии и, если возможно без остановки секции, остановить насос, отключить вышедший из работы участок трубопровода или аппарата; вывести людей из загазованной зоны; в случае загорания установить место, причину и ликвидировать очаг пожара всеми имеющимися средствами (огнетушителем, паром, кошмой, песком и т.д.) до прибытия пожарной команды, работать в противогазах.

**При нарушении в системах канализации** обязанностью старшего оператора является уведомление диспетчера завода и дежурного цеха о принятии мер по предотвращению разлива нефтепродукта, которые содержатся в канализационных стоках.

*Выводы по разделу:* в результате анализа условия труда на аудитории удовлетворяют предъявляемым требованиям и нормам. В аудитории микроклиматические условия, освещенность рабочей зоны, уровень шума находятся в допустимых нормах и удовлетворяют требованиям, также пожарная безопасность соблюдена, аудитория оснащена средствами предотвращения и тушения пожара.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения выпускной квалификационной работы успешно выполнены следующие задачи:

1. На основании данных мониторинга промышленной установки гидроочистки Л-24/6 проведен анализ содержания серы в гидрогенизате от технологических параметров. Установлено, что при увеличении расхода сырья за период январь-март 2022 года, степень обессеривания падает. В результате анализа влияния температуры на содержание серы в гидрогенизате соблюдалась закономерность: увеличение температуры процесса ведет к увеличению глубины гидроочистки. Так, увеличение температуры за январь-март с 304 до 311,2 °С ведет к снижению содержания серы почти в 2 раза (с 8 до 3 мг/кг). Анализ расхода ЦВСГ с 49700 до 52800 м<sup>3</sup>/ч показал, что его увеличение способствует увеличению степени обессеривания в 2 раза (с 10 до 4 мг/кг). Построенные зависимости отвечают и согласуются с литературными данными [11, 12]. Исходя из представленных графиков зависимостей параметров от содержания серы в гидрогенизате, можно сделать вывод, что установка работает стабильно и без перебоев. Однако, в марте видим, что при анализе содержания серы от расхода сырья и температуры, графики зависимости изменяются нелинейно, это связано с тем, что в марте было добавлено значительное количество газойля с установки гидрокрекинга ГК-3, то есть количество вовлеченных вторичных компонентов больше на 28%, чем за январь и февраль.

2. Проведены эксперименты, направленные на идентификацию сера- и азотсодержащих соединений в образцах дизельного топлива. В результате установлено, исходная фракция содержит группу сернистых соединений — сульфиды, гомологи бензо- и дибензотиофенов. Продукты, полученные после обессеривания представлены в основном гомологами бензо- и дибензотиофенов. Азотсодержащие соединения исходной фракции представляют собой такие соединения, как хинолин, пиридин, пиррол, индол,

карбазол. Продукты, полученные после обессеривания содержат в большей степени пиррол, индол и карбазол. В исходной фракции преобладают хинолин и карбазол.

3. Показано, что повышение температуры процесса ГО способствует увеличению степени удаления соединений серы и азота. Степень удаления СС при температурах 308, 308.5 и 309 °С составила 99.64, 99.67 и 99.71 %, соответственно. Степень удаления АС при температурах 308, 308.5 и 309 °С составила 85.2, 86.9 и 87.4 %, соответственно. Степень удаления основного азота для всех представленных температур находится в районе 96 %.

4. Составлена формализованная схема протекающих реакций в процессе ГО дизельного топлива. В формализованной схеме учтены превращения сера- и азотсодержащих соединений, также отражены превращения ароматических, олефиновых, нафтеновых УВ и образование кокса. Представленная формализованная схема превращений заложена в основу математической модели и позволяет ей быть чувствительной к составу сырья.

5. Построена кинетическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива, которая представляет собой систему дифференциальных уравнений, выражающих изменение концентраций реагентов по времени.

6. Проведена проверка математической модели на адекватность путем сравнения данных мониторинга работы установки Л-24/6 по содержанию серы и азота. Установлено, что созданная математической модель адекватна и пригодна для проведения технологических расчётов и дальнейшего исследования.

Также данная работа рассмотрена со стороны финансового менеджмента, ресурсоэффективности, ресурсосбережения и социальной ответственности. Установлено, что проект с точки зрения финансовой и ресурсной эффективности является соответствующим и эффективным.

В разделе «Социальная ответственность» произведен анализ вредных и опасных факторов и их влияние на человека при разработке проекта и эксплуатации установки. Описаны возможные аварийные ситуации и пути их предотвращения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анализ нефтеперерабатывающей промышленности России. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.bestreferat.ru/referat269762.html>, свободный.
2. Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M.S. "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production". // Catal. Today; 2010;153; 1; 1-68.
3. Томина Н.Н., Агафонов И.А., Пимерзин А.А. Методы очистки топлив и масел. Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2004. – 178 с.
4. Гидроочистка, гидрообессеривание и гидрокрекинг нефтяного сырья: учеб.-метод. пособ. / В.Г. Власов. – Самара, Самарский государственный технический университет, 2010. – 139 с.
5. Солодова Н. Л., Терентьева Н. А. Гидроочистка топлив: учебнометодическое пособие Казанский государственный университет. – Казань: Изд-во КГТУ, 2008. – 63 с.
6. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: Учебник. – 3-е изд., испр. и доп. – СПб: Издательство «Лань», 2022. – 896 с.
7. Toulhoat, H.; Raybaud, P. "Catalysis by transition metal sulfides: from molecular theory to industrial application". // IFP Energies nouvelles; 2013; 832.
8. Topsøe, H.; Clausen, B.S.; Massoth, F.E. "Hydrotreating catalysis. Science and technology". // Catalysis - Science and Technology; 1996; 11; 310
9. Song, Ch. "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel". // Catal. Today; 2003; 86; 211-263.
10. Томина Н.Н. Закономерности превращения сернистых соединений и ненасыщенных углеводородов нефтяных фракций в

присутствии катализаторов на основе гетерополисоединений Mo(W). Дисс. ... д.х.н. Самара, СамГТУ, 2009.

11. Гидроочистка, гидрообессеривание и гидрокрекинг нефтяного сырья: учеб.-метод. пособ. / В.Г. Власов. – Самара, Самарский государственный технический университет, 2010. – 139 с

12. . Химия и технология вторичных процессов переработки нефти: Учеб. пособие. / Л.И. Заботин. – Самара: Самарский государственный технический университет, 2014. – 332 с.

13. Каминский Э.Ф. Глубокая переработка нефти. - Уфа, 2001. - 385 с.

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

15. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке: 3-изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1979. - 344 с., ил.

16. ГОСТ 32139-2013 «Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии» URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200108321> – Дата обращения 02.03.2023.

17. Анализатор рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный серы в нефти и нефтепродуктах Спектроскан S [Электронный ресурс] – URL: <https://all-pribors.ru/opisanie/26465-04-spektroskan-s-24787> – Дата обращения 02.03.2023.

18. Анализаторы серы в нефти и нефтепродуктах Спектроскан S и Спектроскан SL [Электронный ресурс] – URL: [http://granate.ru/spektroskan\\_sl.html](http://granate.ru/spektroskan_sl.html) – Дата обращения 03.03.2023.

19. Афанасьева Ю.И.,Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.К., Татаурщиков А.А., "Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива," Известия Томского политехнического университета (Известия ТПУ), Т. 321, № 3, 2012. С. 121 - 125.

20. Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Бейко О. А., Огородников В. Д. / Выделение и фракционирование азотистых оснований из нефти. Издательство «Наука» Москва, 1987. – Т. 27. – № 1. – С. 32–38.

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

22. Жоров, Ю. М. Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии / Ю. М. Жоров. — Москва : Химия, 1978. - 376 с.

23. Н.А. Гаврикова, Л.Р. Тухватулина, И.Г. Видяев. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: Учебнометодическое пособие. - Томск: ТПУ, 2014 - 51 с.

24. Попова С.Н. Управление проектами. Часть I: учебное пособие / С.Н. Попова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 121 с.

25. Гигиенические требования к персональным электронновычислительным машинам и организации работы: санитарноэпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03: утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 13 июня 2003 г. № 118 г. Москва.

26. Федеральный закон от 17.07.1999 N 181-ФЗ «Об основах охраны труда в Российской Федерации» [Электронный ресурс] /[http://www.consultant.ru /document/cons\\_doc\\_LAW\\_1983/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_1983/) (дата обращения 02.03.2023).

27. Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ «О специальной оценке условий труда».



28. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (принят ГД ФС РФ 21.12.2001) (ред. от 6.04.2015 г)// СПС Консультант.

29. Гигиенические требования к персональным электронновычислительным машинам и организации работы: санитарноэпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03: утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 13 июня 2003 г. № 118 г. Москва.

30. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений: санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.4.548-96: утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России от 1 октября 1996 г., № 21. Москва.

31. Гигиенические требования к персональным электронновычислительным машинам и организации работы: санитарноэпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03: утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 13 июня 2003 г. № 118 г. Москва.

32. Естественное и искусственное освещение: санитарные нормы и правила СНиП 23-05-95 утверждены Постановлением Минстроя России от 2 августа 1995 г. № 18-78. Москва.

33. ГОСТ 12.1.006-84 (1999) ССБТ. Электромагнитные поля радиочастот. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля.

34. ГОСТ 12.1.038-82 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов.

35. Федеральный закон от 22 июля 2013 г. № 123-ФЗ Технический регламент о требованиях пожарной безопасности [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <https://docs.cntd.ru/document/902111644>, свободный. – Дата обращения: 27.04.2021 г/

36. Шум. Общие требования безопасности. – М.: Стандартинформ, 2008. – 13 с.

37. ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

38. Гришин Д.Ф., Зинина Н.Д. Экологически чистые дизельные топлива с низким и ультранизким содержанием серы и присадки к ним (обзор)// Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. Вып. 7. С. 1013-1029.

## Приложение А

### Modeling of the hydrotreating process taking into account the conversion of sulfur- and nitrogen-containing compounds

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ12	Хертек Чай-Суу Экер-ооловна		

Руководитель ВКР:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Кривцова Надежда Игоревна	к.т.н.		

Консультант-лингвист Отделения иностранных языков ШБИП:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Уткина Анна Николаевна	к. филос. н.		

## 1 Purpose of the hydrotreating process

In the catalytic process known as hydrotreating, hydrogen is used to treat petroleum fractions in the presence of catalysts at high pressure and moderate temperature. Hydrotreating is used to saturate olefins and aromatics and remove contaminants including metals, Sulphur, nitrogen, oxygen, and oxygen. The process makes it possible to obtain high quality diesel fuel that meets all the requirements of the existing standard and environmental standards (ГОСТ 32511-2013 Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия).

The choice of catalyst for the hydrotreating process is a critical step in the process. Requirements for hydrotreatment catalysts: high activity in hydrogenolysis of sulfur and nitrogen containing compounds, selectivity in hydrodesulfurization reactions, high mechanical strength, resistance to poisoning as a result of this process, the quality indicators of diesel fractions change:

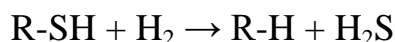
- The content of sulfur, nitrogen, olefins, PAHs is reduced;
- Acid number decreases;
- The iodine number decreases;
- The content of actual resins is reduced (from  $\approx 40$  to 10);
- Reduced density and refractive index;
- The pour point decreases;
- Increases the cetane number;
- Improves color.

The main reasons for stringent S-limits both for gasoline and diesel oil are:

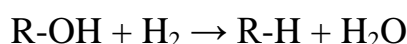
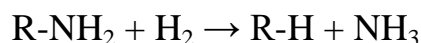
- Exhaust gases that contain  $\text{SO}_x$  cause air pollution and acid rain; even in western countries with a negligible contribution of transportation fuels to the total  $\text{SO}_x$  emissions ultralow sulfur fuels (<10 ppmw S) are still needed for urban areas.
- For gasoline, a S-content of preferably less than 10 ppmw is needed for new lean fuel engines in combination with S-sensitive De $\text{NO}_x$ -storage catalysts for further reduction of CO and  $\text{NO}_x$ .

- The situation is similar for diesel oil with respect to new catalysts and filters to reduce particle emissions.
- New technologies based on fuel cells for both vehicles and stationary systems need fuels with less than at least 10 ppm S.

Desulfurization is obtained by heterogeneously catalyzed hydrodesulfurization (HDS), whereby the organic sulfur species are converted into H<sub>2</sub>S and the corresponding hydrocarbons:



H<sub>2</sub>S is easily removed from the desulfurized oil and subsequently converted into elementary sulfur in the Claus process. Organic nitrogen and oxygen compounds present in the oil are also converted, which leads to the formation of NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O:



## 2 Raw materials and products of the hydrotreating process

Straight-run diesel fractions with a boiling point in the range of 180 - 330 °C, 180 - 360 °C, and 240 - 360 °C are the raw materials for the hydrotreatment of diesel fractions.

The hydrotreatment unit also uses secondary fractions from secondary oil refining plants, such as light delayed coking petrol oil, light catalytic cracking petrol oil, delayed coking petrol, etc., with a quantitative content of no more than 30% of the total amount of diesel fuel supplied to the unit.

The raw material's moisture content shouldn't be higher than 0.02–0.03% wt. High moisture content has a number of negative effects on the stability of the stabilization column, the strength of the catalyst, and the intensity of corrosion.

The process proceeds under conditions under which hydrogen-containing gas (HCG) 0.1–2% by weight of the feedstock is supplied to the plant, the hydrogen content in the HCG ranges from 85 to 95%, the circulation of the HCG is 300–600 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> of feedstock.

The process aims to produce a stable hydrogenation product, with a 95.3% weight yield at the hydrotreatment L-24/6 unit. Hydrogen sulphide (yield 0.1–1.5% wt.), distilled petrol (yield no more than 3% wt.), hydrocarbon gases, water, and ammonia are by-products of the process. Additionally, hydrocarbon gases are sent to the gas fractionation unit for further separation while the hydrogen sulphide produced by the hydrotreatment unit is sent to the Sulphur production unit to be turned into elemental Sulphur for use in manufacturing.

The material balance calculated during the operation of the L-24/6 unit at design capacity according to the data taken from the “General Standard Note of the L-24/6 Unit” when processing a mixture of primary and secondary diesel fractions in a ratio of 1:1 with a sulfur content of up to 1,5% of the mass is presented in table 1.

Table 1 - Material balance calculated when operating the L-24/6 unit at design capacity

<b>Name of raw materials taken for processing</b>	<b>Quantity, t/year</b>	<b>Quantity, t/h</b>	<b>% Yield</b>
Blended diesel fuel	1500000	179	100
Hydrogen gas	10500	1,25	0,7
<b>Total:</b>	<b>1510500</b>	<b>180,25</b>	<b>100,7</b>
<b>Name of products obtained after processing</b>			
Hydrotreated diesel fuel	1438500	171,7	95,9
Gasoline distillation	22500	2,67	1,5
Gas Stabilization	15000	1,78	1,0
Hydrogen sulfide gas	19500	2,31	1,3
Losses	15000	1,78	1,0
<b>Total:</b>	<b>1510500</b>	<b>180,25</b>	<b>100,7</b>

### 3 General information about hydrotreating catalysts

Hydrotreating is a catalytic process, meaning that chemical changes take place when a catalyst is present. High pressures of 3 to 7 MPa and temperatures between 280 and 400 °C are used in this process. Consider a few fundamental prerequisites for catalysts:

- The ability of a catalyst to speed up chemical processes determines the catalyst's activity, which is defined as the reaction rate per unit concentration, volume, or mass of the catalyst. Due to the catalyst's high activity, which lowers the process's energy requirements, the necessary levels of purification can be obtained at lower temperatures and pressures.

- The selectivity of a catalyst is measured by its capacity to focus reactions on specific products while preventing the emergence of undesirable by-products. Selectivity also enables the reduction of coke formation while enhancing the stability and duration of the reaction. The catalyst's high selectivity boosts output quality while lowering risks to the environment.

- Stability (mechanical strength) of the catalyst is determined by its ability to maintain activity and selectivity for a long time of operation. Stable catalysts can increase the service life and reduce the cost of their replacement and regeneration.

- The method of loading the catalyst, the type of catalyst, the conditions of the process, and the purity of the feedstock all affect the regeneration time and service life.

Catalysts speed up the conversion of sulphur- and nitrogen-containing compounds and ensure that these impurities are effectively removed from oil fractions by facilitating the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions.

Catalysts play a key role in the mechanisms of conversion of sulfur- and nitrogen-containing compounds during hydrotreatment. Their activity, selectivity, and stability are determined by the type of transition metal, the properties of the support, and process conditions such as temperature, pressure, and hydrogen concentration. The development of efficient catalysts and the optimization of their properties are important tasks to increase the efficiency of the hydrotreatment process and reduce the environmental impact. In recent years, research in the field of hydrotreating catalysts has focused on the following areas:

Enhancement of catalyst activity. The development of catalysts with higher activity, which can lower the temperature and pressure needed to achieve the

required degree of purification, is made possible by the synthesis of new compounds of transition group metals and the study of their structure and properties.

Increase in the selectivity of catalysts. Studying the mechanisms of chemical reactions and the interaction of catalysts with sulfur- and nitrogen-containing compounds can help in the development of catalysts with higher selectivity, which will lead to more efficient removal of impurities and improved product quality.

Increasing the stability of catalysts. The development of catalysts with improved thermal and mechanical stability, as well as resistance to poisoning and coking, can increase the service life of catalysts and reduce the costs of their replacement and regeneration.

Creation of new media. Improved activity, selectivity, and stability of catalysts can be achieved through the study, synthesis, and optimization of new materials with high surface area and porosity.

Modelling and process improvement for hydrotreatment. The creation of mathematical models for the hydrotreating process and their use to improve catalyst selection, optimum process conditions, and environmental impact reduction can greatly improve the process' efficiency.

Thus, the goal of research in the field of hydrotreating catalysts is to create new materials and improve their characteristics. The introduction of catalyst innovations and their use in industry will enhance product quality, lower energy costs, and guarantee adherence to environmental standards and regulations.

### **3.1 Composition of catalysts**

The catalysts' composition has a direct impact on the quality of the ultimate product. Transition group metals supported by aluminosilicate or other materials with a large surface area and porosity are included in the complex compositions of the catalysts utilized. Transition group metals ensure the activity and selectivity of the catalyst, and the carrier provides a large surface for the adsorption of reactants



and reaction products, and also provides mechanical strength and thermal stability of the catalyst. Let's look at them below:

- oxides or sulfides of Group VIII metals: Ni, Co, Pt, Pd, sometimes Fe.
- oxides or sulfides of metals of group VI: Mo, W, sometimes Cr.
- heat-resistant media with a developed specific surface area and high mechanical strength, inert or acidic.

The type of catalysts used for hydrotreating processes depends mainly on the specific reaction and process requirements.

In the oil refining industry, standard tableted aluminum-cobalt-molybdenum (Al-Co-Mo) and aluminum-nickel-molybdenum (Al-Ni-Mo) are widely used for hydrotreating. These catalysts contain 10–19% MoO<sub>3</sub> and 2–5% promoters (CoO or NiO) supported on active  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, not modified or modified with zeolite, fluorine. The advantages of these catalysts include their high efficiency, resistance to catalytic poisons, and a long period of activity. For example, in the hydrotreatment of distillate fractions, catalysts can operate without loss of activity for 18–30 months.

In terms of activity in the purification of middle distillates and in the hydrogenation of nitrogen-containing and aromatic hydrocarbons, catalysts of the Al-Ni-Mo type are almost identical to the Al-Co-Mo catalyst. For the purification of feedstock with a high content of nitrogenous compounds and aromatic hydrocarbons, it is therefore advised to select this type of catalyst.

More modern types of catalysts are zeolite nickel-cobalt catalysts such as: HK-100, HK-110, HK-130. For the hydrogenation of aromatic hydrocarbons and nitrogen-containing compounds in the purification of higher paraffins and oils, aluminum-nickel-tungsten and aluminum-cobalt-tungsten catalysts are also used.

All of the catalysts mentioned above are created in the oxide state, but in order to boost their catalytic activity, they are first sulfided. Hydrogen sulphide (or other sulfur-containing compounds) and hydrogen are used in the sulfidation process, and the catalyst has a sulphur concentration of 4-6%. The temperature and

partial pressure of hydrogen and hydrogen sulphide are necessary for the preservation of catalysts in the sulphide form during hydrotreating.

The composition of the catalyst and its structural characteristics, as well as the shape and size of its particles, must all be carefully chosen in order to ensure the plant operates as efficiently as possible. For hydrotreating distillates, catalysts with typical particle forms like balls and pellets work effectively. These forms are not appropriate for hydrotreating heavy raw materials because big molecules are unable to diffuse deeply enough into the particles. As a result, the diffusion channel must be shortened, which is done by lowering the particle size. However, the smaller catalyst particles in fixed bed reactors frequently result in an increase in pressure. In actuality, this issue is resolved by employing a catalyst that contains particles in various shapes, such as trefoils and four-leaf clovers. These shapes have a smaller diffusion route due to their greater surface area. The overall performance of commercial catalysts is judged by product quality, process selectivity, activity, and cycle stability. The last two factors can be referred to as performance criteria as they determine the operating temperature management schedule during the cycle. The choice of the initial cycle temperature at which the quality of the products meets the requirements depends on the initial activity of the catalyst. Catalyst stability is most important in the middle of the cycle and at the end of the cycle, as it determines the rate of temperature increase at which the quality of the products remains within the requirements of the specifications. Stability is especially important in the processing of heavy feedstocks, when it is necessary to maintain an acceptable cycle time, despite the rapid loss of activity due to the deposition of metals and coke.

### **3.2 Hydrotreating catalyst regeneration**

In the process of hydrotreatment, a relatively large amount of coke, sulfur and metals are deposited on the catalysts (7-20 wt. %, 0.5-1.5 wt. % and 12-25 wt. % of the catalyst mass), naturally, over time, the catalyst in the process operation loses activity due to blocking or poisoning of active components, thereby reducing

the degree of desulfurization of products - the so-called aging of the catalyst occurs. The main sign of the decline in activity is the increase in the sulfur content in hydrotreating products. To restore the working properties of the catalyst, it is regenerated.

Gas-air and steam-air methods are the most used and main methods of catalyst regeneration. The regeneration method is chosen depending on the composition of the catalyst. The catalysts included in the zeolites are not subjected to steam-air regeneration

Burning coke from hydrotreating catalysts uses an inert gas with an initial oxygen content of no more than 0.5% vol. to prevent overheating, much like the regeneration of an alumina-platinum reforming catalyst. A significant amount of heat can be released along with intense oxidation of the coke because the initial coke content is quite high and the inert gas has a higher oxygen content. As a result, the regeneration temperature will rise to a point where the catalyst's properties are permanently lost.

With gas-air regeneration, the oxygen content at the end of the process should not exceed 2% vol. Gas-air regeneration is carried out with a gradual rise in temperature and an increase in the oxygen content in the gas-air mixture, at a final temperature not higher than 550 ° C, a pressure of 0.2-4 MPa. The regeneration time is on average 100-120 hours.

Regeneration using steam-air is easier. The method uses steam at a rate of 350 to 900 m<sup>3</sup> per 1 m<sup>3</sup> of the catalyst and operates at a pressure of 0.3 to 0.4 MPa, which results in a much shorter regeneration period.

#### **4 Basic chemical reactions of the hydrotreating process**

Figure 1 shows typical reactions with different sulfur compounds that occur during hydrotreating. In general hydrotreating is exothermic, and in principle equilibrium is favored by low temperatures. Nevertheless, for typical reaction temperatures, the equilibrium is far on the side of the products (hydrogen sulfide and the corresponding hydrocarbon) as examined by the stability diagram of

hydrodesulfurization of dibenzothiophene (Figure 2) and the values of the equilibrium constant of various organic sulfur components (Figure 3).



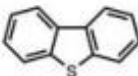
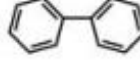


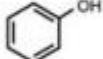

Compound	Example		$\Delta H_{298}^{\circ}$ (kJ/mol)
Mercaptans	RSH	+ H <sub>2</sub> → RH + H <sub>2</sub> S	-72 (for R = CH <sub>3</sub> )
Thiophenes		+ 3H <sub>2</sub> →  + H <sub>2</sub> S	-147
Dibenzothiophene		+ 5H <sub>2</sub> →  + H <sub>2</sub> S	-169
Pyridines		+ 5H <sub>2</sub> →  + NH <sub>3</sub>	-333
Phenols		+ H <sub>2</sub> →  + H <sub>2</sub> O	-62

Figure 1 – Typical hydrotreating reactions

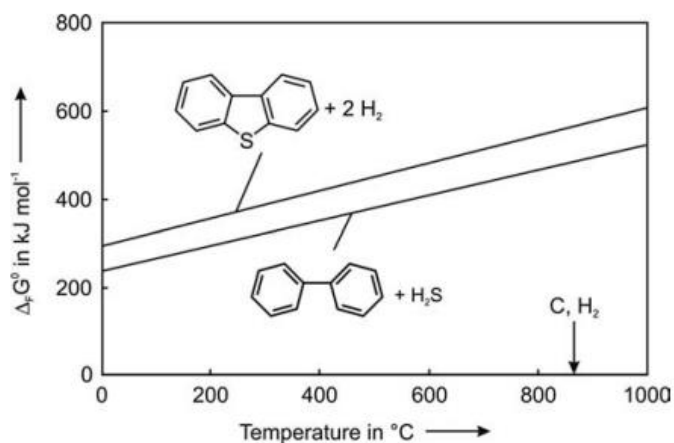


Figure 2 – Stability diagram of hydrodesulfurization of dibenzothiophene

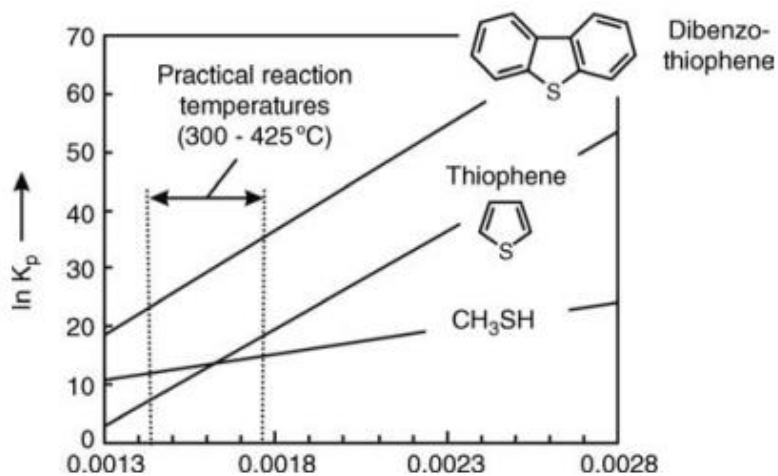


Figure 3 – Equilibrium data of selected hydrotreating reactions

The kinetics of HDS have been studied intensively. Here, we only examine some basic principles.

In recent years, kinetic studies have concentrated on the HDS of dibenzothiophene (DBT) derivatives as these species are by orders of magnitude less reactive than sulfur species such as thioles, sulfides, and thiophene, or benzothiophene. The reaction network of hydrodesulfurization is illustrated in Figure 4 for the example of HDS of DBT on CoMo.

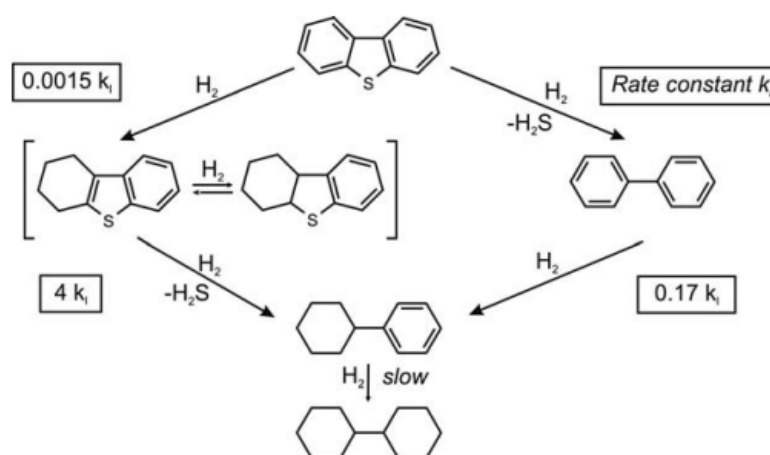


Figure 4 – Reaction network of hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by CoMo at 300 °C and 102 bar

For CoMo-catalysts direct HDS via biphenyl is preferred as the reaction of DBT to form biphenyl is by about three orders of magnitudes faster than hydrogenation to 1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophene and 1,2,3,4,10,11-hexahydrodibenzothiophene, respectively. For NiMo-catalysts the ratio of direct to indirect route of HDS is about two.

A simplified intrinsic rate expression for HDS is for the example of DBT:

$$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{HDS}} c_{\text{DBT}}}{(1 + K_{\text{DBT}} c_{\text{DBT}} + K_{\text{H}_2\text{S}} c_{\text{H}_2\text{S}})} \frac{c_{\text{H}_2, \text{l}}}{(1 + K_{\text{H}_2} c_{\text{H}_2, \text{l}})} \quad (\text{with } c_{\text{H}_2, \text{l}} = K_{\text{solubility}} p_{\text{H}_2})$$

where  $k_{\text{HDS}}$  is the rate constant,  $K_i$  (with  $i = \frac{1}{4}$  DBT,  $\text{H}_2\text{S}$ , and  $\text{H}_2$ ) the equilibrium constant of adsorption, and  $c_i$  the concentration in the liquid phase. The concentration of  $\text{H}_2$  in the oil is related to the partial pressure by the solubility (Henry's law). For high pressures of hydrogen (usually more than about 20 bar, Figure 5), the rate of HDS becomes formally zero order with respect to hydrogen,

and for low concentrations of sulfur, that is, under deep desulfurization conditions ( $c_S < 500$  ppm), inhibition by  $H_2S$  is not significant. If we assume that the term  $K_{DBT} c_{DBT}$  is also small ( $\ll 1$ ) Eq.  $r_{HDS}$  simplifies to a first-order reaction rate equation:

$$r_{HDS} = k_{HDS} c_{DBT} / K_{H_2} = k_{m,1} c_{DBT}$$

(for  $K_{H_2} c_{H_2,l} \gg 1$  and  $K_{DBT} c_{DBT} + K_{H_2S} c_{H_2S,l} \ll 1$ )

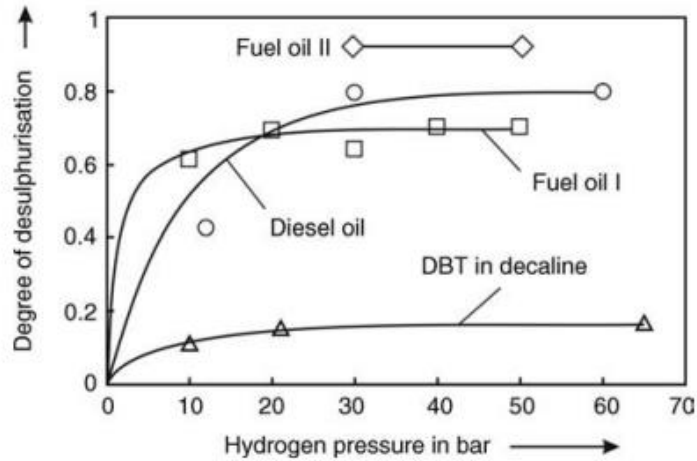


Figure 5 – Influence of  $H_2$  pressure on HDS (CoMo) of DBT, diesel, and light fuel oils (oil I: 2250 ppm S, 380 °C,  $1/LHSV \frac{1}{4} 2 \text{ m}^3_{\text{cat}} \text{ h m}^{-3}_{\text{oil}}$  ; oil II: 580 ppm S, 390 °C,  $3:3 \text{ m}^3_{\text{cat}} \text{ h m}^{-3}_{\text{oil}}$  ; diesel: 290 ppm S, 360 °C,  $1:3 \text{ m}^3_{\text{cat}} \text{ h m}^{-3}_{\text{oil}}$ )

For an ideal plug flow reactor we obtain:

$$\frac{c_{DBT,out}}{c_{DBT,in}} = e^{-Da_1} \quad \left( \text{with } Da_1 = k_{m,1} \rho_b \tau = k_{m,1} \frac{m_{\text{cat}} V_R}{V_R \dot{V}_1} \text{ and } k_{m,1} \text{ in } \text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1} \right)$$

The first-order rate for single S-compounds is confirmed by measurements.

The reactivity (rate constants) of sulfur species differs strongly (Figures 6, Table 1). The most refractory species is the sterically hindered 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT), which is about an order of magnitude less reactive than DBT. Although HDS of S-compounds is a first-order reaction, the decrease in total sulfur content is better approximated by a second-order rate with respect to sulfur:

$$\frac{c_{S,out}}{c_{S,in}} = \frac{1}{1 + Da_2} \quad \left( \text{with } Da_2 = k_{m,2} c_{s,in} \frac{m_{\text{cat}}}{\dot{V}_1} \text{ and } k_{m,2} \text{ in } \text{m}^6 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \right)$$

$$\frac{1}{c_{S,out}} = \frac{1}{c_{S,in}} + k_{m,2} \frac{m_{cat}}{V_1}$$

and thus a plot of  $1=c_{S,out}$  versus  $m_{cat}/V_1$  leads to a linear relationship.

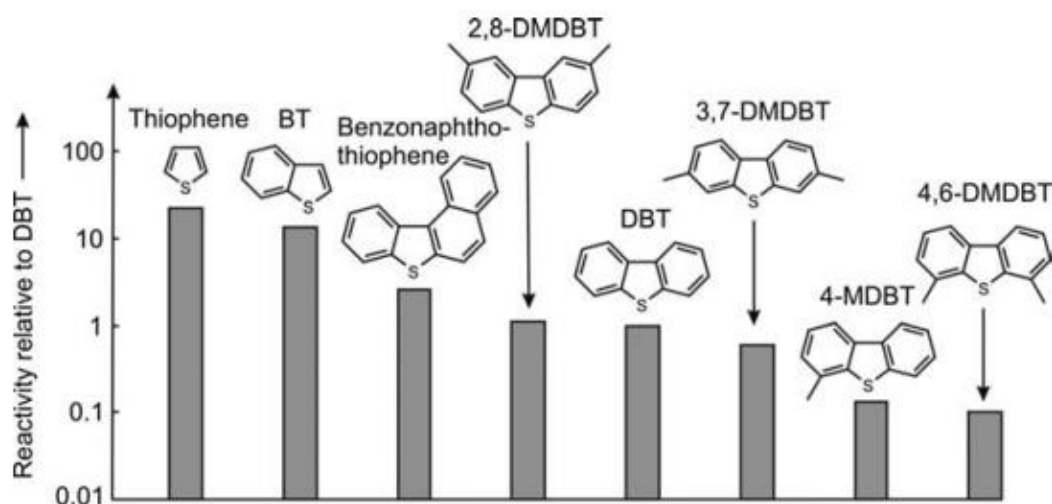
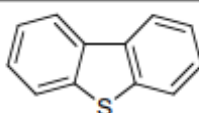
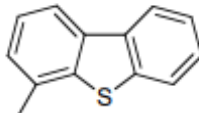
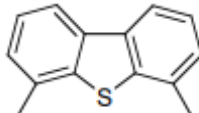


Figure 6 – Reactivity (first-order rate constants) of selected organic S-species relative to DBT (dibenzothiophene) as reference species for hydrotreating on  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Table 1 – Kinetic data of hydrodesulfurization (HDS) of individual S-compounds 340–400 °C, 10–70 bar, CoMo-catalyst

S-Compound and structure	$E_A$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$k_{m,1,0}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$k_{m,1}$ (360 °C) (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
Dibenzothiophene (DBT) 	87	$2.9 \times 10^8$	19
4-Methyldibenzothiophene (4-MDBT) 	117	$2.3 \times 10^{10}$	5
4,6-Dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) 	132	$2.1 \times 10^{11}$	2.7

The reason for this, at first sight unexpected, second-order behavior is the stepwise conversion of S-compounds, which differ strongly in reactivity. As a consequence, the rate of HDS (with respect to total S) decreases superproportionally with increasing degree of desulfurization through the increasing portion of the remaining, less reactive compounds like 4,6-DMDBT.