

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 топлива и газа
 Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование кинетических особенностей образования смолисто-асфальтеновых веществ в процессе термоллиза нефтяных масел

УДК 665.76:665.642

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ82	Галанин Ярослав Константинович		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения химической инженерии	Попок Евгений Владимирович	К.Т.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения социально-гуманитарных наук	Маланина Вероника Анатольевна	К.Т.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ООД ШБИП	Скачкова Лариса Александровна	-		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения химической инженерии	Юрьев Егор Михайлович	К.Т.Н.		

Томск 2020 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ООП (18.04.01)

Код	Результат обучения
Общие по направлению подготовки	
P1	Применять <i>глубокие</i> естественно-научные, математические и инженерные знания для создания <i>новых</i> материалов
P2	Применять <i>глубокие знания</i> в области современных технологий химического производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач
P3	Ставить и решать <i>инновационные</i> задачи <i>инженерного анализа</i> , связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии
P4	Разрабатывать химико-технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке
P5	Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> в области создания <i>новых</i> материалов, современных химических технологий, нанотехнологий
P6	Внедрять, <i>эксплуатировать</i> современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды
Универсальные компетенции	
P7	Использовать <i>глубокие знания</i> по <i>проектному менеджменту</i> для ведения <i>инновационной</i> инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности
P8	<i>Активно</i> владеть <i>иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве <i>члена и руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать корпоративной культуре</i> организации
P10	Демонстрировать <i>глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов</i> инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах <i>устойчивого развития</i>
P11	<i>Самостоятельно учиться</i> и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности
Результаты по образовательной программе «Химическая технология топлива и газа»	
P12	<i>Осуществлять техническое сопровождение</i> технологических процессов переработки нефти и газа
P13	<i>Обеспечивать и контролировать работу технологических объектов</i> и структурных подразделений нефтегазоперерабатывающей организации
P14	<i>Обеспечивать производство</i> товарной продукции нефтегазопереработки
P15	<i>Обеспечивать реализацию</i> технической политики организации

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

Школа Инженерная школа природных ресурсов
 Направление подготовки (специальность) 18.04.01 «Химическая технология», профиль «Химическая технология топлива и газа»
 Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП

 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

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

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ82	Галанин Ярослав Константинович

Тема работы:

Исследование кинетических особенностей образования смолисто-асфальтеновых веществ в процессе термолиза нефтяных масел	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	59-73/с от 28.02.2020

Срок сдачи студентом выполненной работы:	10.06.2020
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Объект исследования - масла тяжелой нефти Зюзеевского месторождения (Татарстан, Россия), а также продукты их термолиза.</p> <p>Методика исследования – определение группового состава, физико-химические методы исследования.</p>
---	--

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Аналитический обзор литературы на тему способов переработки тяжелого углеводородного сырья. Обзор методов переработки тяжелого углеводородного сырья. Проведение экспериментальных опытов по термическому крекингу тяжелого углеводородного сырья и разделение продуктов термолиза.</p>
<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Доцент отделения социально-гуманитарных наук Маланина Вероника Анатольевна</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Старший преподаватель ООД ШБИП Скачкова Лариса Александровна</p>
<p>Иностранный язык</p>	<p>Доцент, к.ф.н., Сыскина Анна Александровна</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	

<p>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</p>	<p>10.02.2020</p>
--	-------------------

Задание выдал руководитель / консультант (при наличии):

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Попок Е.В.	к.т.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ82	Галанин Я.К.		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ82	Галанину Ярославу Константиновичу

Инженерная школа	Природных ресурсов	Отделение	Химической инженерии
Уровень образования	Магистратура	Направление / специальность	18.04.01 Химическая технология

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Стоимость сырья и материалов: 3505 руб; Специальное оборудование для научных работ: 58546,4 руб; Фонд оплаты труда: 334974,39 руб; Затраты на электроэнергию и водоснабжение: 369 руб.
2. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления на социальные нужды: 16037,4 руб.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Разработка устава научно-технического исследования (НИ): материально-технические, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	1. Планирование работ; построение иерархической структуры ВКР
2. Планирование процесса управления НИИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	2. Таблица проведения ВКР
3. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	3. Оценка значений интегральных показателей эффективности

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	10.02.2020
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Маланина В.А.	к.э.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ82	Галанин Я.К.		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ82	Галанину Ярославу Константиновичу

Инженерная школа	Природных ресурсов	Отделение (НОЦ)	Химической инженерии
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология

Тема ВКР:

Кинетические особенности образования смолисто-асфальтеновых веществ в процессе термолиза нефтяных масел	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	- Объектом исследования являются тяжелая нефть Зюзеевского месторождения и её нефтепродукты: масла, подвергающиеся процессу термолиза; - Область применения: нефтехимия
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	- гигиенические требования к микроклимату производственных помещений СанПиН 2.2.4.548 – 96; - требования охраны труда при работе с химическими веществами - ГОСТ 12.1.005-88 - пожарная безопасность - ГОСТ 12.1.004-91; - шум ГОСТ 12.1.003 – 2014 - Трудовой кодекс РФ
2. Производственная безопасность: 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	- повышенный уровень воздействия химических токсических веществ; - пожаровзрывоопасность; - воздействие электромагнитного излучения; - воздействие шума.
3. Экологическая безопасность:	- отходы: нефть, нефтепродукты, загрязненные растворители.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	- удар электрическим током; - вдыхание паров растворителей: ацетона, бензола, гексана, этилового спирта, хлороформа; - возникновение пожара.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	10.02.2020
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ООД ШБИП	Скачкова Лариса Александровна	-		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ82	Галанин Ярослав Константинович		

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация содержит 104 с., 10 рис., 32 таб., 79 источников, 1 приложение.

Ключевые слова: тяжелое углеводородное сырье, термолиз, нефть, нефтяные масла, асфальтены.

Объектом исследования являются масла тяжелой нефти Зюзеевского месторождения (Татарстан, Россия), а также продукты их термолиза.

Цель работы – получение светлых фракций углеводородов методом термолиза тяжёлого сырья.

Методология проведения исследования: термолиз исходных масел производился в автоклаве с последующим анализом получаемых светлых нефтепродуктов: их элементного состава, ИК спектроскопии, ПМР спектроскопии.

В результате исследования был определен материальный баланс процесса термолиза тяжелого углеводородного сырья, выявлены основные закономерности процесса.

Степень внедрения: находится на стадии исследования.

Оглавление

Введение.....	10
1.1. Современное состояние ресурсной базы углеводородного сырья.....	12
1.2. Состав и физико-химические свойства тяжелого углеводородного сырья	13
1.3. Проблемы и перспективы переработки тяжелых нефтей	22
1.4. Термические превращения масел тяжелых нефтей.....	25
2. Объекты и методы исследования	31
2.1. Объекты исследования	31
2.2. Методика выделения фракции масел из тяжелой нефти	33
2.3. Методика определения группового углеводородного состава масел.....	34
2.4. Методика проведения термического крекинга и разделения продуктов .	35
2.4. Физико-химические методы исследования	36
3. Результаты и их обсуждение.....	39
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение..	49
4.1 Предпроектный анализ	49
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	49
4.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	49
4.1.3. SWOT анализ	51
4.2. Инициация проекта	52
4.2.1. Цели и результаты проекта	53
4.2.2. Организационная структура проекта	54
4.3. План проекта.....	55
4.4. Бюджет научного исследования	56
4.4.1. Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты.....	56
4.4.2. Специальное оборудование для научных работ	57
4.4.3. Основная заработная плата	58
4.4.4. Отчисления на социальные нужды	61
4.4.6. Накладные расходы.....	61
4.4.7. Прочие прямые затраты.....	62
4.5. Реестр рисков проекта	63
4.6. Оценка сравнительной эффективности исследования	64
5. Социальная ответственность	66

5.1. Правовые и организационные процессы обеспечения безопасности.....	67
5.2. Производственная безопасность.....	67
5.2.1. Анализ опасных и вредных производственных факторов.....	69
5.2.2. Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов на работающего	72
5.3. Пожарная безопасность	74
5.4. Экологическая безопасность.....	75
5.5. Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	75
Приложение А	87

Введение

По мере развития нефтедобывающей промышленности было сформировано представление о традиционных и нетрадиционных углеводородных ресурсах. Постепенное истощение запасов традиционных углеводородов, в первую очередь легких нефтей, поэтапно вынуждает разрабатывать залежи с запасами нетрадиционных углеводородных ресурсов. К нетрадиционным ресурсам обычно относят различного рода трудноизвлекаемое углеводородное сырье, в том числе тяжелые и сверхтяжелые нефти, нефтяные пески, природные битумы, мировые доказанные запасы которых позволят покрыть дефицит легких нефтей в долгосрочной перспективе.

Вовлечение тяжелого углеводородного сырья в хозяйственный оборот осложняется их физическими и химическими свойствами. Такое сырье имеет плотность не менее 920 кг/м³ и вязкость 10000 мПа·с и выше, что значительно усложняет добычу и транспортировку нефтей. Но одна из главных проблем находится в особенностях состава тяжелых нефтей и природных битумов – высокое количество высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых соединений. Содержание смол в сырье может достигать 57, а асфальтенов 60 % мас. Кроме того, они включают ряд гетероатомов: сера, азот, кислород, а также металлы [1]. Эти соединения приводят к образованию кокса и дезактивации катализатора в процессе термической переработки нефти. В связи с этим термические и термокatalитические способы переработки тяжелых углеводородов, на данном этапе развития технологии, не дают необходимой глубины, зачастую являются нерентабельным процессом и требуют разработки более эффективных подходов. Для модернизации современной нефтеперерабатывающей промышленности требуется более глубокое изучение смолисто-асфальтеновых соединений и их поведения при использовании различных условий и режимов переработки нефти.

Современные исследования преимущественно направлены на изучение химических превращений нативных смол и асфальтенов в процессах нефтепереработки. При этом крайне мало исследований, касающихся изучения состава, структуры и механизмов формирования вторичных смолисто-асфальтеновых веществ из масел тяжелых нефтей, содержащих значительные количества высокомолекулярных насыщенных и ароматических углеводородов с примесью гетероатомных соединений. Новообразованные смолисто-асфальтеновые вещества оказывают не менее пагубное влияние на эффективность переработки тяжелых нефтей, чем нативные смолы и асфальтены. В связи с этим, изучение данного явления представляется крайне актуальным и необходимым в рамках разработки селективных методов борьбы с образованием дополнительных количеств смолисто-асфальтеновых веществ с целью повышения глубины переработки тяжелого углеводородного сырья.

1.1. Современное состояние ресурсной базы углеводородного сырья

В современном мире нефтяные ресурсы не теряют своей актуальности перед альтернативными источниками энергии. В свою очередь традиционные запасы, то есть те, которые добываются и перерабатываются существующими методами, весьма ограничены и составляют до 165 млрд. т. Но проблемой для мировой нефтяной отрасли является не столько физическая нехватка нефтяных ресурсов, сколько необходимость перехода к разработке нетрадиционных нефтяных запасов. К последним относят такие запасы, для добычи и переработки которых, требуется модернизация технологической базы, как следствие, нужна в значительных финансовых вложениях. В ряду нетрадиционных ресурсов различают нефти низкопроницаемых коллекторов (например, сланцевые нефти), синтетические нефти из керогенсодержащих пород, тяжелые нефти и природные битумы. И, если сланцевая нефть по своим физико-химическим свойствам аналогична традиционным нефтяным ресурсам, а различается сложностью добычи, то тяжелые нефти и природные битумы выделяются высокими значениями плотности и вязкости, что осложняет и добычу, и переработку. Нетрадиционные ресурсы уже сейчас занимают место на нефтяном рынке. Так сланцевые нефти при определенных показателях предложения конкурируют с традиционными ресурсами. В свою очередь тяжелое нефтяное сырье, вовлеченное в нефтяную отрасль на примере Канады, имеет значительный потенциал (их запасы превосходят запасы легкой нефти) для наращивания своей доли в рынке.

По данным Французского института нефти запасы тяжелой нефти представляют собой 4,7 трлн. баррелей нефтяного эквивалента, из которых до одного триллиона баррелей подлежит извлечению [2]. В работе [3] показано, что семьдесят одно месторождение с тяжелой и битуминозной нефтью содержат 82 % от всех мировых запасов нефти. Канада и Венесуэла обладают статусом лидера по запасам тяжелого углеводородного сырья: соответственно, до 415 и до 320 млрд. т. Крупнейшие месторождения -

Атабаска и Ориноко. Запасы Российской Федерации составляют около 75 млрд. т., сосредоточенных в пятистах месторождениях. К административным единицам, обладающим высокими запасами тяжелого сырья, относятся Архангельская, Пермская, Ульяновская, Самарская, Сахалинская области, республики Татарстан, Башкортостан, Удмуртия, Красноярский край. Крупнейшие месторождения: Ашальчинское, Усинское, Русское, Северо-Комсомольское, Гремихинское [4,5].

1.2. Состав и физико-химические свойства тяжелого углеводородного сырья

Тяжелое углеводородное сырье – природные ископаемые органического происхождения с первичной углеводородной основой, которые в виду своих физических свойств (плотность, вязкость), не могут быть извлечены традиционными способами в сравнении с легкой нефтью. К такому сырью относят тяжелые и сверхтяжелые нефти, природные битумы и нефтяные пески. Состав сырья - сложная смесь, содержащая углеводороды, гетероатомные соединения и высокомолекулярные компоненты (смолы, асфальтены), причем высокомолекулярных соединений значительно больше в сравнении с легкими нефтями.

Особенности состава тяжелого сырья обусловлены процессами биодеградации: в результате деятельности микроорганизмов нефть насыщается гетероатомными соединениями, а в процессе дальнейшего нефтегенеза образуются дополнительные смолы и асфальтены [6].

Тяжелое углеводородное сырье представляет из себя коллоидную структуру. Близость смол и асфальтенов по химической природе способствуют образованию адсорбционно-сольватных оболочек. Смолы, имеющие хорошую способность растворяться в углеводородах нефти, выполняют стабилизирующую роль при образовании систем асфальтены – смолы – масла. Устойчивость таких систем в различных технологических процессах определяется соотношением дисперсионной среды и дисперсной

фазой. Наличие избытка дисперсионной среды приводит к возможности комплексных частиц свободно перемещаться в пространстве, не сталкиваясь друг с другом. Такое строение коллоидной системы характерно для углеводов с жидкой консистенцией. Избыток мицелл при недостатке дисперсионной среды приводит к взаимодействиям комплексных частиц с образованием мицеллярной пространственной сетки. Углеводам, обладающим такой структурой, свойственны твердость и высокая вязкость [7,8].

Физические свойства тяжелого углеводородного сырья являются основой для классификации нефти. Упрощенная классификация основана на значениях вязкости и плотности.

Таблица 1 – Классификация нефтей и битумов

	Тип нефти	Плотность, кг/м ³	Вязкость, мПа·с
XII Нефтяной мировой конгресс (1987 г.) При T=15°C	Легкая нефть	Менее 870,3	Менее 10000
	Средняя нефть	970,3-920,0	
	Тяжелая нефть	920,0-1000	
	Сверхтяжелая нефть	Более 1000	
	Природные битумы	Более 1000	Более 10000
Международная конференция по проблемам комплексного освоения ПБ и высоковязких нефтей (Хьюстон, 1995 г.)	Мальта, Тяжелая нефть	970-1030	
	Природные битумы	Более 1030	
ГОСТ 51858-2002 «Нефть. Общие ТУ»	Тяжелая нефть Битумозная нефть	870,1-895 Более 895	
Государственный баланс полезных ископаемых РФ. Нефть (при T=20°C)	Тяжелая нефть	Более 900	
Шкала налогообложения Минфина РФ	Сверхвязкая нефть	До 900,0	Более 200
Практика операторов в Канаде	Тяжелая нефть Битум		Менее 50000 Более 50000
И. Г. Шаргородский, 2008 г.	Тяжелая нефть	Более 900	-
	Тяжелая вязкая нефть		30-200
	Тяжелая сверхвязкая нефть		200-50000
	Природные битумы	Более 1000	Более 50000

Среди множества различных классификаций принято использовать утвержденную на XII Нефтяном мировом конгрессе, которая отражает основное отличие легких нефтей от тяжелых нефтей и природных битумов. Легкие нефти имеют плотность меньше 870,3 кг/м³, средние находятся в интервале 970,3 - 920,0 кг/м³, тяжелые в интервале 920,0-1000 кг/м³, а сверхтяжелые имеют плотность выше 1000 кг/м³. Нефтяное сырье с вязкостью более 10000 мПа·с относят к природным битумам.

В сравнении с физическими, коллоидными и реологическими свойствами тяжелых нефтей и природных битумов, их химические свойства менее изучены, несмотря на обильное количество различных методов. Углеводородное сырье нуждается в построении комплексного исследования по определению химического состава. На данный момент это является актуальной задачей. Важно отметить, что состав добываемых тяжелых

нефтей и природных битумов можно рассматривать в совокупности с тяжелыми нефтяными остатками. Определение группового состава, основанного на адсорбционном разделении фракций, сыграло большую роль, позволив выделить высокомолекулярные компоненты: один из наиболее значимых методов - Маркуссона, позволяет рассматривать нефть как масла, смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды. Способ Ричардсона [9] позволяет различать следующие компоненты: мальтены, асфальтены, карбены, карбоиды. Мальтены состоят из масел и смол, растворимых в низкомолекулярных алканах. Асфальтены коагулируют из растворов низкомолекулярных алканов. Карбены растворяются в немногих растворителях, среди которых сероуглерод и хинол. Структура карбоидов не позволяет молекулам подвергаться растворению. Карбены и карбоиды в нефтях не подвергнутых термическому воздействию отсутствуют.

Масла – смесь парафинов, нафтенов, ароматических и гибридных соединений. Последние образованы парафиновыми, нафтеновыми и ароматическими фрагментами. По цвету масла могут быть от светло-желтого до светло-коричневого. При нормальных условиях находятся в виде вязкой или полужидкой консистенции, имеют плотность меньше единицы, молекулярную массу 100 – 500 а.е.м. Могут содержать небольшое количество «легких» смол [9].

Алканы содержатся в нефтях 25 – 30 % по массе, но содержание в природных битумах ниже и составляет 10 – 15 % мас. Повышение средней молекулярной массы фракции отражается снижением содержания алканов: при росте температуры выкипания фракции можно наблюдать снижение содержания н-алканов. Фракции, выкипающие от 360°C, отмечаются сменой агрегатного состояния алканов с жидкого на твердое.

Циклоалканы содержатся в тяжелом сырье от 25 до 75 % мас., отмечается их присутствие во всех фракциях нефти. Концентрация нафтенов увеличивается с увеличением молекулярной массы фракции, но снижается в высококипящих фракциях из-за увеличения содержания аренов [10].

Соединения нафтенос с пятью и шестью углеродами в цикле превалируют над другими циклоалканами. Такие нафтенос проявляют большую устойчивость. В легких фракциях найдено множество производных циклопентана и циклогексана. Более тяжелые фракции содержат би- и трициклические циклоалканы.

С увеличением длины цепочки алифатического заместителя устойчивость нафтенос снижается. Усложнение нафтенос имеет свой порог.

Распределение нафтенос по фракциям в зависимости от количества колец в структуре молекулы имеет некоторые тенденции: моноциклические соединения отсутствуют во фракциях 300 – 350 °С, бициклические можно обнаружить до 500 °С, но после 400 °С отмечается их уменьшение; трициклические составляют фракцию, выкипающую в пределах 350 – 400 °С.

Ароматические углеводороды в тяжелом сырье содержатся в интервале 15 – 60 % мас. Увеличение температуры кипения фракции тяжелой нефти или природного битума приводит к увеличению концентрации аренов. Фракционное распределение ароматических соединений различается. Так в бензиновой фракции преобладают гомологи бензола. В керосиновых фракциях преобладают гомологи бензола и производные нафталина. Газойлевые фракции содержат значительные количества гомологов нафталина и фенантрена, незначительное - производных антрацена.

Во фракции, выкипающей до 360 °С, обнаружены ароматические углеводороды с четырьмя конденсированными кольцами. Концентрация аренов с увеличением конденсированных колец в молекуле снижается.

Существует мнение в области экологии, согласно которому, при поиске источника нефтяных загрязнений, чтобы различить нативную нефть и подверженную термическому воздействию, следует обратить внимание на количество конденсированных колец в молекуле. По мнению авторов включение в состав нефти аренов с шестью и более конденсированных колец может говорить, что нефть подверглась термообработке [11].

В маслах присутствуют углеводороды гибридного строения. В состав таких молекул входят различные структурные фрагменты: ареновые и нафтеновые циклы, алкильные заместители разного строения. С увеличением температуры кипения фракции увеличивается доля гибридных соединений и строение этих соединений усложняется.

Для определения группового углеводородного состава масел существует метод, позволяющий установить содержание парафинафтенной, моноциклоароматической, бициклоароматической и полициклоароматической фракций.

Парафинафтенная фракция состоит из алканов нормального строения, и-алканов, парафинафтенных соединений и полициклических нафтенов, как правило последних больше всего (до 60 %) [12,13]. Парафинафтенные соединения, как правило, содержат 1 – 3 цикла, но высококипящие парафинафтенны могут содержать 5 – 6 циклов.

Во фракциях моно- и бициклоароматических соединений возможно содержание гетероатомов. Количество таких соединений небольшое. Среди соединений, содержащих гетероатомы, отмечаются пиридин, тиофен и пиррол. Атомы кислорода, как правило, входят в периферийные функциональные группы. Трициклоароматические соединения могут включать в свою структуру до 4 -5 нафтеновых циклов.

Содержание смолисто-асфальтеновых компонентов в нефтях, в особенности ароматических и нафтеноароматических, может достигать 65 %. Эти компоненты непосредственно влияют на повышение плотности и вязкости, что вызывает увеличение затрат на добычу, они стабилизируют водонефтяные эмульсии, воздействуют на смачиваемость пласта, способны привести к перекрытию скважин в процессе добычи, а также затрудняют переработку нефтяного сырья.

Вопрос молекулярной структуры смолисто-асфальтеновых веществ до сих пор не разрешен. В свою очередь применение современных физико-химических методов исследования, среди которых ЯМР- и ИК-

спектроскопия, рамановская спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, методы молекулярной диффузии, флуоресцентной деполяризации и другие, помогают составить представление о структуре, построить гипотетические молекулярные модели соединений.

Смолисто-асфальтеновые вещества представляют собой сложную смесь высокомолекулярных компонентов, состоящую из полициклических ароматических или нафтеноароматических структур, включающие алифатические боковые заместители, гетероатомы (сера, азот, кислород) и металлы (ванадий, никель, др.) [1,14-21]. Основные элементы в САВ распределены следующим образом: массовая доля углерода 79–88 %, водорода 8-9,5 %, около 4-14 % приходится на гетероатомы [22]. Смолы и асфальтены имеют схожую химическую структуру, однако асфальтены обладают большей средней молекулярной массой и меньшим атомным соотношением Н/С, что говорит о более сложном высокомолекулярном строении по сравнению со смолами [23-26].

Таблица 2 – Сравнение элементного состава смол и асфальтенов (% мас.)

	С	Н	S	О	N
Смолы	79-87	8,5-9,5	1-10	1-16	до 2
Асфальтены	80-84	1,5-8,5	4,6-8,3	до 6	0,4-1

Смолы – вещества от темно-кориченевого до темно-бурого цвета, при нормальной температуре имеющие вязкую малоподвижную или аморфную твердую консистенцию. Растворимые в петролейном эфире, выделяются из мальтенов адсорбционными методами: после десорбции с сорбента масел, смолы экстрагируются полярными растворителями.

Смолы между собой различаются по молекулярной массе (500 – 1000 а.е.м.), характеризуются повышенной концентрацией гетероэлементов, молекулярные структуры смол включают от 1 до 6 циклов. Смолам свойственно наличие конденсированных нафтеновых и/или ароматических циклов, но циклы в молекулах могут быть и изолированными друг от друга.

Заместители могут быть представлены как длинными, так и короткими, алифатическими цепочками. Смолы придают сырью вязкость и пластичность [27]. Также им свойственно химическое старение под воздействием кислорода воздуха. Термоконденсация смол, сопровождающаяся процессами дегидрирования, дегидроциклизации и деалкилирования, приводит к образованию вторичных асфальтенов с высокой степенью ароматичности. В процессе выделения из сырья смолы могут превращаться в асфальтены.

Асфальтены – твердые тела от темно-бурого до черного цвета с молекулярной массой от 500 до 3500 а.е.м. Молекулы асфальтенов склонны к образованию агрегатов и идентифицируются как одиночные молекулы только при низких концентрациях в растворах. Асфальтены неплавкие, придающие сырью твердость и устойчивость при нагревании. При термическом воздействии переходят в пластическое состояние только около 300 °С. Более высокие температуры вызывают разложение асфальтенов с выделением газа на жидкую составляющую и твердый остаток – кокс [28,29]. Твердый остаток в свою очередь образуется в следствии термоконденсации асфальтенов к карбенам, далее карбоидам и в итоге коксу.

Процесс выделения асфальтенов низкомолекулярными алканами в роли осадителя из нефтяной дисперсионной системы является определяющим в понимании термина «асфальтены» [30]. Но стоит отметить, что условия, в которых происходит процесс осаждения асфальтенов из нефти, могут различаться между лабораториями. Различные условия непременно сказываются на количестве и межмолекулярной структуре осаждаемых веществ. К таким условиям относят используемый осадитель и его соотношение с исследуемым образцом, температуру процесса осаждения и время контакта осадителя с нефтью. К примеру, увеличение молекулярной массы осадителя повлечет снижение выхода, снижение отношения Н/С и увеличение молекулярной массы выделенных веществ [31,32].

Степень изученности молекулярной и надмолекулярной структур асфальтенов остаётся низкой в сравнении с более легкими углеводородами.

Во многом это связано с тем, что подходы, используемые при изучении углеводородов с низкомолекулярной структурой, являются неприменимыми. В результате использования различных методик и условий проведения исследований, результаты дают противоречивые данные. За многие годы изучения были представлены различные модели строения асфальтенов. Вокруг этого вопроса продолжаются дискуссии. Но по результатам различных исследований совершенно ясно, что молекулы асфальтенов содержат карбоциклические и гетероциклические кольца, большинство которых имеют ароматическую природу и составляют конденсированные системы, содержащие пять – восемь циклов. Кроме того, присутствуют алифатические цепочки и цепочки, содержащие гетероатомы [33-39]. Асфальтены являются самой полярной частью нефти. Предполагается, что наличие систем, состоящих из конденсированных колец, придает молекулам плоское пространственное строение.

Одна из гипотетических моделей, описывающих строение асфальтенов, получила название континентальной. Работы [40-42] представляют молекулярную структуру асфальтенов как нафтеноароматическое ядро, состоящее из 7 конденсированных колец, включающее гетероатомные соединения и алифатические заместители. Асфальтены, выделенные из сырой нефти, имеют молекулярную массу, колеблющуюся в диапазоне 200-1500 г/моль, средняя молекула представляется одним конденсированным ароматическим ядром с 3-7 циклами в окружении алифатических фрагментов, включающих 17-41 атом углерода.

Альтернативой континентальной модели строения молекул асфальтенов предложен архипелаговый тип. Такое строение молекул асфальтенов предполагает несколько блоков (2-4), состоящих из конденсированных ароматических групп, соединенных между собой алифатическими и гетероатомными (эфирными, сложноэфирными, сульфидными, др.) мостиками. Ароматические группы в качестве заместителей могут иметь

разнообразные гетероатомные функциональные группы и алифатические структуры.

В настоящее время подтверждено, что в нефти могут содержаться как молекулы асфальтенов континентального строения, так и архипелагового типа. Принято разделять на две фракции: A_1 и A_2 . Фракция A_1 представляет собой черные частицы с металлическим блеском, она наиболее полярная и обладает низкой растворимостью. Состав фракции A_1 характеризуется высокой конденсированностью циклов и низким отношением Н/С, значительно содержание гетероатомов и металлов, доминирующий тип строения молекул – континентальный. Фракция A_2 , в которой преобладает архипелаговый тип строения, сравнительно неполярна, хорошо растворима в аренах. Относительно фракции A_1 обладает повышенным соотношением Н/С [43-47].

1.3. Проблемы и перспективы переработки тяжелых нефтей

Современные тенденции ведут к утяжелению перерабатываемого нефтяного сырья. В перспективе наступление времен, когда на переработку будет поступать только тяжелая нефть. Высокая стоимость добычи устанавливает требование к нефтеперерабатывающей промышленности: процессы должны быть недорогими и эффективными. Сложность в освоении природных битумов и тяжелых нефтей, характеризуются высокими плотностью (более 920 кг/м^3) и вязкостью (более $10000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$), а также химическим составом, в котором отмечается невысокое содержание бензиновых и дизельных фракций (до 30 % об.), но существенное высокомолекулярных компонентов – смол (до 57 %) и асфальтенов (до 60 % мас.). Кроме того, значительно содержание серы (3 – 8 %), кислородосодержащих соединений (эфиры, нафтенновые кислоты, сульфокислоты) и тяжелых металлов [1,48-51]. Вопросы переработки тяжелого нефтяного сырья касаются не только поиска оптимальных решений переработки добываемых тяжелых нефтей или природных битумов. Также

они касаются увеличения глубины переработки тяжелых нефтяных остатков. В свою очередь, нефтяные остатки не только имеют повышенное содержание асфальтенов, но и могут включать другие высокомолекулярные соединения - карбены и карбоиды. Основные проблемы перерабатываемого сырья заключаются в повышенном коксообразовании, которое приводит к закупориванию устьев пор катализатора и снижению его активности. Другая проблема - блокирование активных центров катализаторов и их дезактивация посредством гетероатомов и металлов сырья [52].

Углеводороды нефти в химических процессах под воздействием высокой температуры претерпевают множество непредсказуемых метаморфоз. Скорость и направление реакций зависят от природы сырья, наличия катализатора и других параметров процесса. Реакции по направлению можно разделить на две группы. К первой группе относятся деструктивные процессы, приводящие к расщеплению углеводородов, продуктами которых могут быть олефины, парафины, циклические структуры и другие. Вторая группа состоит из процессов укрупнения молекул: полимеризация, конденсация, диеновый синтез, рекомбинация и другие.

Коксообразование связано с низким соотношением Н/С в тяжелом углеводородном сырье. Для решения этой проблемы используются процессы нефтепереработки направленные на повышение содержания водорода (гидроочистка и гидрокрекинг) или удаления углерода (каталитический крекинг, висбрекинг, экстрактивная деасфальтизация, замедленное коксование, другие) [52].

Процессы, направленные на понижение молекулярной массы и увеличение соотношения Н/С тяжелого углеводородного сырья, в том числе приводящие к получению топливных углеводородных фракций, называют вторичными и разделяют на термические и каталитические. К первым относятся термический крекинг, висбрекинг и коксование. К каталитическим – гидрообессеривание, гидро- и каталитический крекинг.

Основным направлением в развитии вторичных процессов переработки тяжелого нефтяного сырья является получение наименее дорогих, но наиболее активных катализаторов и добавок для процессов крекинга. Исследования представляют перспективные для процессов гидрокрекинга мелкодисперсные катализаторы на базе железа, никеля и молибдена, образующие смесь с сырьем в виде суспензии, которые повышают глубину переработки нефтяного сырья до 95 % [53]. Использование микросистем на основе сульфидов железа и молибдена показало свою эффективность в процессе обессеривания нефти [54]. Другое направление разработок показывает возможность использования более дешевых добавок с каталитическими свойствами: частицы угля, железа, железнорудные концентраты, сланец и другие. Частицы, образованные минералами сланца, являются адсорбентами кокса. Такие разработки позволяют получить около 59 % легких фракций при переработке тяжелого сырья [55,56].

В последние годы объектом внимания исследователей становится процесс каталитического аквагермолиза, под которым понимаются процессы крекинга, проходящие в присутствии воды. Аквагермолиз рассматривается для решения ряда проблем: увеличение светлых фракций в сравнении с процессом крекинга [57], понижение коксообразования, источником водорода становится водяной пар – необходимость подводить дорогостоящий водородосодержащий газ исчезает. В условиях необходимой интенсификации производства добычи тяжелой нефти и природных битумов, аквагермолиз можно проводить закачкой водяного пара в пласт, что приведет к снижению вязкости. В роли катализаторов могут использоваться минералы коллекторов. Процесс может происходить в трех состояниях: докритических, критических и сверхкритических. При аквагермолизе значительно снижается смолисто-асфальтеновых соединений, большую роль играет десульфизация нефти [58].

Для переработки тяжелого углеводородного сырья могут использоваться как традиционные вторичные процессы нефтепереработки, так и

предлагаются нетрадиционные методы. Но все процессы нуждаются в усовершенствовании с целью повышения глубины переработки и рентабельности, в частности для увеличения выхода ценных топливных фракций нефти. Для выбора оптимального подхода к переработке тяжелого нефтяного сырья необходимы исследования химического состава и моделирование картины, которая отображает изменения, претерпеваемые компонентами нефти в течение переработки. Так, кроме процессов термической дегградации смолисто-асфальтеновых соединений с уменьшением молекулярной массы, важно принимать в расчеты и наличие обратного процесса: новообразование смол и асфальтенов из углеводородов и низкомолекулярных гетероатомных соединений нативных нефтей.

1.4. Термические превращения масел тяжелых нефтей

Процессы переработки тяжелого нефтяного сырья направлены на получение продукции с меньшей молекулярной массой, но одним из нежелательных результатов рассмотренных выше процессов является образование новых высокомолекулярных соединений, что негативно сказывается на глубине переработки. Среди этих соединений новообразованные асфальтены, которые, как и асфальтены нативных нефтей, представляют собой промежуточные продукты при образовании кокса [59,60].

Для обеспечения более высокой конверсии углеводородов нефти в процессе висбрекинга используется деасфальтизация. Однако, значение деасфальтизации несколько падает на фоне наличия новообразованных асфальтенов в продуктах висбрекинга. Кроме того, образование новых асфальтенов обнаружено в процессах гидроочистки [61], что говорит об формировании асфальтенов даже в условиях отсутствия обедненности водородом. В последующей части литературного обзора будет представлена роль масел тяжелого углеводородного сырья, в новообразовании высокомолекулярных соединений.

В работе [62] представлено исследование изменения состава деасфальтизированного тяжелого вакуумного остатка при термическом крекинге в присутствии азота. Исследование проводилось с использованием реактора периодического действия при температуре 430 °С и давлении 13,5 МПа. Продукты термического крекинга разделялись на газ, растворимые и нерастворимые в толуоле соединения, затем растворимые компоненты исследовались методом SARA-анализа, что подразумевает разделение на насыщенные и ароматические соединения, смолы и асфальтены.

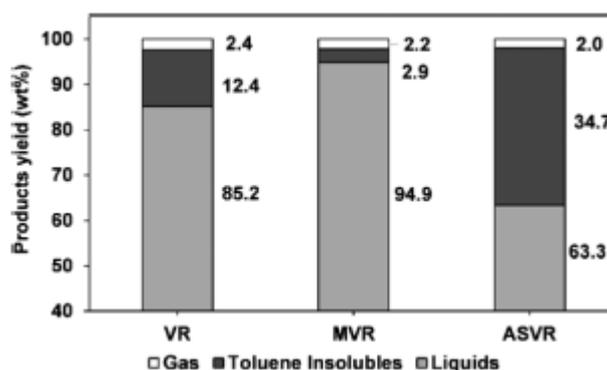


Рисунок 1 – Распределение выхода продуктов, полученных из термического крекинга (слева), MVR – термолизированные мальтены [62].

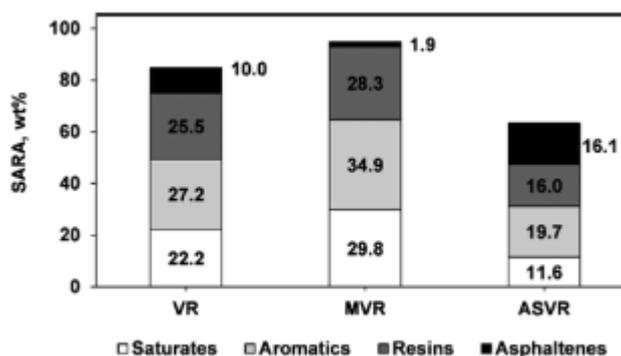


Рисунок 2 – Результаты SARA-анализа термолизированных мальтенов (MVR) [62].

Изначальное содержание в деасфальтизированном тяжелом нефтяном остатке насыщенных, ароматических углеводородов и смол было, соответственно, 18,8 %, 45,3 %, 35,9 % мас. Термолиз мальтенов привел к образованию газа, нерастворимых в толуоле соединений и так называемой «жидкой» части, которая содержит растворимые в толуоле вещества. С

последними соединениями был проведен SARA-анализ. Этот анализ показал образование асфальтенов. Кроме того, увеличилось содержание насыщенных углеводородов, в свою очередь, содержание ароматических углеводородов и смол понизилось. Превращение мальтенов в асфальтены в реакциях термического крекинга объясняется синтезом ароматических колец с алкильными цепями по свободнорадикальному механизму. Также было показано, что большая часть гетероатомов и металлов, которая содержалась в мальтенах, в результате термолиза оказалась в нерастворимых в толуоле компонентах термолизата.

В работе [63] изучается взаимовлияние, которое могут оказывать друг на друга смолы и масла, при термическом превращении. Термическому воздействию в одинаковых условиях подвергали масла и модельную смесь, в которой содержится 82 % масел и 18 % смол. Температура процессов составила 450 °С. Время проведения реакций - 2 ч. Такие условия были признаны оптимальными на основании исследования [64]. Результатом крекинга становилось образование продуктов в газообразном, жидком и твердом агрегатных состояниях, по которым оценивался материальный баланс.

Наличие высокомолекулярных соединений в продуктах крекинга объясняется протеканием термических превращений по радикально-цепному механизму, который содействует поликонденсации расщепленных фрагментов углеводородов. В свою очередь это приводит к формированию смол, асфальтенов и их превращению в нерастворимые в полярных растворителях соединения.

Газообразными продуктами являются водород, углекислый газ и углеводороды C₁-C₅. Среди газов термолиза масел преобладает метан, отмечается присутствие олефинов.

Асфальтены и смолы, обнаруженные в продуктах термолиза масел, формировались по радикально-цепному механизму из образованных крекингом углеводородных радикалов. Среди возможных реакций авторы

статьи рассматривают циклизацию алифатических углеводородных радикалов с образованием ареновых фрагментов и конденсацию dealкилированных нафтеновых и ароматических углеводородов. Отмечается, что смолы-продукты термолиза масел относительно исходных обладают меньшими молекулярной массой, числом гетероатомов и отношением Н/С, а среднее число циклов в нафтеноароматическом ядре равно девяти. Исследователи сделали выводы, что образованные смолы окружены метильными алифатическими заместителями. Асфальтены, полученные в результате термолиза масел, крупнее как исходных асфальтенов, так и продуктов термолиза смол. Они обладают большей молекулярной массой, меньшим соотношением Н/С, а конденсированное нафтеноароматическое ядро состоит из 9 нафтеновых колец и 13 ареновых.

Термический крекинг повлек за собой уменьшение насыщенных и полиароматических углеводородов с ростом содержания моно-, би-, триароматических, что объясняется дегидроароматизацией нафтеновых углеводородов на основании высокого содержания водорода в газообразных продуктах. Уменьшение полиароматических соединений объясняется их участием в образовании смолисто-асфальтеновых соединений. В маслах-продуктах заметно увеличение низкомолекулярных n-алканов по сравнению с исходными.

Материальный баланс при термолизе модельной смеси смол и масел выглядит следующим образом: выход твердых соединений ниже, чем при термокрекинге масел без смол. Количество жидких продуктов близко к выходу жидких продуктов термолиза масел. Выход газообразных соединений сопоставим с выходом газов при отдельных термокрекингах масел. Имеется сходство между составами газообразных продуктов термолиза модельной смеси и масел. В процессе термического воздействия образовались асфальтены (1,1 %) и увеличилось количество смол на 7 % по отношению к модельной смеси, что может говорить о доминировании реакций поликонденсации над реакциями распада смол. Введение смол повлекло за

собой снижение как насыщенных, так и ароматических углеводородов, что объясняется их участием в образовании асфальтенов и новых смол. Образованные смолы при термолизе смеси показывают значения молекулярной массы, содержания гетероатомов, числа углеродов в алкильных цепях и число ареновых циклов меньшие по отношению к исходным смолам. Молекулярная масса образованных при термолизе смеси асфальтенов ниже, чем асфальтенов при термолизе масел. Средние ядра молекул асфальтенов состоят из 11 нафтеновых и 9 ареновых колец.

Исследователи [65] считают, что существует более одного пути реакций в процессе термических превращений, по которому образуются асфальтены. Они ставят своей целью изучить потенциальный вклад низкомолекулярных углеводородов в реакциях присоединения, которые приводят к формированию высокомолекулярных соединений. Была предположена версия, что в результате реакций крекинга и/или дегидрирования, образуются промежуточные вещества, которые будут склонны к образованию крупных молекул в реакциях присоединения. Объектами исследования стали деасфальтезированный н-пентаном остаток вакуумной перегонки нефти и инден – ароматическое соединение, обладающее олефиновой функциональной группой. Предполагается, что инден образует радикал, который участвует в реакциях присоединения.

Реакции висбрекинга проводились в микрореакторе периодического действия. Все реакции проводились при температуре 400 °С и давлении 2 МПа в среде газа азота. Время реакций составляло 30, 45 и 60 минут. Ряд образцов состоял из деасфальтизированного нефтяного остатка и двух модельных смесей этого остатка с 5,6 % мас. и 11,1 % мас. индена. При анализе нерастворимой в н-пентане фракции, образованные асфальтены и кокс не разделялись между собой.

В результате была проверена версия, что новые асфальтены образуются в процессе термического превращения в радикально-цепному механизму. Добавление индена способствует увеличению количества асфальтенов в

продуктах термолиза вследствие формирования радикалов из индена, образующих высокомолекулярные соединения.

Таким образом, можно сделать вывод, что тяжелые нефти и природные битумы являются перспективным сырьем. Тем не менее физические свойства и химический состав тяжелых нефтяных ресурсов усложняют процесс переработки. Для эффективного освоения нефтяного сырья и модернизации технологий переработки требуется детальное построение картины, состоящей из описания молекулярных структур смолисто-асфальтовых компонентов, и метаморфоз углеводородов, которыми сопровождается переработка. Важным направлением исследований является изучение образования смолисто-асфальтовых веществ в процессе, направленном на деструкцию высокомолекулярных соединений, - термическом крекинге. Выше было показано, что при термическом воздействии на масла происходит расщепление углеводородов и последующая конденсация углеводородных радикалов. Но остается открытым вопросом изучение зависимости концентрации новообразованных смолисто-асфальтовых веществ от времени пребывания в реакторе термического крекинга.

4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование. Для данного проекта целевым рынком являются предприятия нефтеперерабатывающей промышленности, т. е., в первую очередь, заводы по переработке нефти.

Продукт – разработка методики проведения термического крекинга тяжелых нефтяных систем с целью получения наибольшего выхода светлых фракций, путем подбора оптимального технологического режима и качества сырья термолиза.

В качестве критериев сегментирования были выбраны отрасль производства и размер предприятия. Таким образом, потребителями данной разработки являются:

- Крупные НПЗ
- Средние НПЗ
- Мелкие НПЗ

Обязательным условием для внедрения модернизированной методики проведения процесса является наличие на действующем производстве установки крекинга.

4.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении.

С этой целью может быть использована вся имеющаяся информация о конкурентных разработках:

- технические характеристики разработки;
- конкурентоспособность разработки;

–уровень завершенности научного исследования (наличие макета, прототипа и т.п.);

–финансовое положение конкурентов, тенденции его изменения и т.д

Анализ конкурентных технических решений позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения (таблица 11).

Таблица 11 – Сравнительная оценка конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
Повышение производительности труда пользователя	0,07	5	4	4	0,35	0,28	0,28
Удобство в эксплуатации	0,20	5	3	4	1,00	0,60	0,80
Энергоэкономичность	0,10	4	4	3	0,40	0,40	0,30
Надежность	0,07	5	4	5	0,35	0,28	0,35
Безопасность	0,07	5	5	5	0,35	0,35	0,35
Экономические критерии оценки эффективности							
Конкурентоспособность продукта	0,07	5	5	5	0,35	0,35	0,35
Уровень проникновения на рынок	0,06	5	5	4	0,30	0,30	0,24
Цена	0,08	5	4	4	0,40	0,32	0,32
Предполагаемый срок эксплуатации	0,08	5	5	5	0,40	0,40	0,40
Послепродажное обслуживание	0,07	5	4	5	0,35	0,28	0,35
Финансирование научной разработки	0,03	5	4	5	0,15	0,12	0,15
Срок выхода на рынок	0,05	5	4	3	0,25	0,20	0,15
Наличие сертификации разработки	0,05	4	4	2	0,20	0,20	0,10
Итого	1	63	56	54	4,85	4,08	4,14

Конкурентоспособность научной разработки или конкурента определяется по формуле:

$$K = \sum V_i \cdot B_i, \quad (1)$$

где V_i – вес показателя (в долях единицы); B_i – балл i -го показателя.

Конкурентноспособность рассматриваемых продукций составляет:

$$K_{\Phi} = 0,35 + 1 + 0,4 + 0,35 + 0,35 + 0,35 + 0,3 + 0,4 + 0,4 + 0,35 + 0,15 + 0,25 + 0,2 = 4,85$$

$$K_{K1} = 0,28 + 0,6 + 0,4 + 0,28 + 0,35 + 0,35 + 0,3 + 0,32 + 0,4 + 0,28 + 0,12 + 0,25 = 4,08$$

$$K_{K2} = 0,28 + 0,8 + 0,3 + 0,35 + 0,35 + 0,35 + 0,24 + 0,32 + 0,4 + 0,35 + 0,15 + 0,1 = 4,14$$

Таким образом по результатам данного анализа можно сказать, что у разрабатываемого продукта отсутствуют слабые стороны по сравнению с его конкурентами.

4.1.3. SWOT анализ

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

Целью SWOT–анализа является определение всех сильных и слабых сторон научной разработки, которые рассматриваются как внутренние факторы, а также изучение внешних факторов, каковыми являются рыночные возможности и угрозы, для получения четкого представления основных направлений развития предприятия. На основе такого исследования организация должна максимально использовать свои сильные стороны, попытаться преодолеть слабости, воспользоваться благоприятными возможностями и защититься от потенциальных угроз.

Таблица 12 – Матрица SWOT

	Сильные стороны проекта:	Слабые стороны проекта:
	<ul style="list-style-type: none"> – Экологичность технологии – Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями – Квалифицированный персонал – Высокий потенциал научной разработки 	<ul style="list-style-type: none"> – Отсутствие достаточного финансирования проектов. – Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца
Возможности:	Разработка методики проведения термического крекинга тяжелых нефтяных систем с целью получения наибольшего выхода светлых фракций	<ul style="list-style-type: none"> – Разработка научного исследования – Приобретение необходимого оборудования опытного образца
<ul style="list-style-type: none"> – Использование инновационной инфраструктуры ТПУ – Появление спроса на продукт 		
Угрозы:	<ul style="list-style-type: none"> – Продвижение новой технологии с целью появления спроса – Изучение законодательной базы – Сертификация продукции 	<ul style="list-style-type: none"> – Разработка научного исследования – Повышение квалификации кадров у потребителя – Приобретение необходимого оборудования опытного образца
<ul style="list-style-type: none"> – Отсутствие спроса на новые технологии производства – Ограничение на экспорт технологии 		

Результаты SWOT-анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках научно-исследовательского проекта.

4.2. Инициация проекта

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

4.2.1. Цели и результаты проекта

Устав проекта документирует бизнес–потребности, текущее понимание потребностей заказчика проекта, а также новый продукт, услугу или результат, который планируется создать.

Устав научного проекта магистерской работы должен иметь цели и результат проекта. В данном разделе необходимо привести информацию 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. Это могут быть заказчики, спонсоры, общественность и т.п. Информацию по заинтересованным сторонам проекта представлена в таблице 13.

Таблица 13 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
ОАО «Сургутнефтегаз»	Результаты исследования влияния технологического режима и качества сырья на выход светлых продуктов в процессе термического крекинга

Таблица 14 – Цели и результат проекта

Цели проекта	Исследование влияния технологического режима и качества сырья на выход светлых продуктов в процессе термического крекинга
Ожидаемые результаты проекта	Разработка методики проведения термического крекинга тяжелых нефтяных систем с получением высокого выхода светлых фракций
Критерии приемки результата проекта	Наличие сертификации и соответствие стандарту
Требования к результату проекта	Требования:
	1. Показать количественное изменение вещественного состава продуктов термолиза при изменении времени проведения реакции
	2. Показать качественное изменение в составе продуктов термолиза на основе методов анализа: ЯМР, ИК спектроскопий, элементного анализа
	3. Провести анализ, сделать вывод о кинетике образования смолисто-асфальтеновых соединений

4.2.2. 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. Эту информацию представить в табличной форме (таблица 15).

Таблица 15 – Рабочая группа проекта

ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Трудозатраты, дни
Корнеев Дмитрий Сергеевич, ИХН СО РАН, лаборатория УВМСН, науч. сотрудник	1. Обеспечение проекта ресурсами 2. Руководство и координация работы проекта 3. Контроль бюджета проекта	105
Попок Евгений Владимирович, НИ ТПУ, ИШПР, отделение химической инженерии, доцент	1. Контроль выполнения задачи, текущего статуса проекта 2. Регулярный анализ хода проекта	105
Галанин Ярослав Константинович, НИ ТПУ, ИШПР, отделение химической инженерии, магистрант	1. Выполнение работ по проекту 2. Проведение расчетов и анализ результатов проекта 3. Формирование отчетов по проделанной работе	105
Итого		315

Таблица 16 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
Бюджет проекта	450000 рублей
Источник финансирования	Заказчик
Сроки проекта:	15.02.2020 – 01.06.2020
Дата утверждения плана управления проектом	15.02.2020
Дата завершения проекта	01.06.2020

4.3. План проекта

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

Таблица 17 – Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название работы	Срок работ, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	Введение	7	15.02.20	22.02.20	Галанин Я.К.
2	Литературный обзор	14	22.02.20	08.03.20	Галанин Я.К.
3	Постановка задачи исследования	2	08.03.20	10.03.20	Корнеев Д.С., Попок Е.В., Галанин Я.К.
4	Экспериментальная часть	61	10.03.20	10.05.20	Галанин Я.К.
5	Результаты и обсуждения	2	10.05.20	12.05.20	Корнеев Д.С., Попок Е.В., Галанин Я.К.
6	Разработка презентации и раздаточного материала	5	12.05.20	17.05.20	Галанин Я.К.
7	Оформление	14	17.05.20	1.06.20	Галанин Я.К.
Итого		105	15.02.20	1.06.20	

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ (таблица 18).

Таблица 19 – Затраты на сырье

Наименование затрат	Единица измерений	Расход	Цена за единицу с НДС, руб	Сумма, руб
Фильтры «Синяя лента»	упаковка	1	100	100
Хлороформ	литр	5	135	675
Н-гексан	литр	5	260	1300
Этиловый спирт	литр	2	140	280
Бензол	литр	2	205	410
Зюзеевская нефть	кг	1	–	–
Силикагель	кг	2	270	540
Всего за сырьё				3305
Транспортно–заготовительные расходы (3–5 %)				200
Итого				3505

4.4.2. Специальное оборудование для научных работ

В данную статью включены все затраты, связанные с приобретением специального оборудования, необходимого для проведения экспериментальных работ. Затраты по доставке и монтажу заложены в цену оборудования. Амортизационные отчисления рассчитываются как:

$$AO = \frac{ПС}{СЭ} \cdot 3,5,$$

где АО – амортизационные отчисления в месяц, руб

ПС – первоначальная стоимость, руб

СЭ – срок эксплуатации, месяцев

3,5 – срок научного проекта, мес (105 дней)

Таблица 20 – Затраты по статье «Спецоборудование для научных работ» для амортизационных отчислений

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во	Стоимость с НДС, руб.	Срок эксплуатации оборудования, лет	Амортизационные отчисления, руб.
1	Весы лабораторные аналитические	1	15000	10	437,5
2	Весы лабораторные технические	1	60000	10	1750
3	Муфельная печь	1	30000	8	1093,75
4	Сушильный шкаф	1	50000	8	1822,92
5	Испаритель роторный	1	135000	8	4921,88
Итого по статье, руб					10026,04

Таблица 21 - Затраты по статье «Спецоборудование для научных работ» для приобретения

№ п/п	Наименование оборудования	Цена единицы оборудования, руб	Кол-во	Общая стоимость оборудования, руб
1	Штатив	1140	1	1140
2	Колбонагреватель	9000	2	18000
3	Мерный стакан	300	3	900
4	Шаровые обратные холодильники	5600	3	16800
5	Бюкс	510	6	3060
6	Воронка	300	3	900
7	Колба коническая	340	2	680
8	Колба круглодонная	300	3	900
9	Автоклав	5000	1	5000
10	Штатив	1140	1	1140
Итого по статье, руб				48520

4.4.3. Основная заработная плата

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно–технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя

из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. 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.

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (2)$$

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:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}, \quad (3)$$

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

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

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d} \quad (4)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

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

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

Таблица 22 – Баланс рабочего времени одного исполнителя проекта
(дни)

Календарное число дней	Выходные и праздничные дни	Номинальный фонд рабочего времени	Отпуск и больничные дни	Эффективный фонд рабочего времени
105	34	71	–	71

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = (Z_б + Z_{доп} + Z_{пр}) \cdot k_p, \quad (5)$$

где $Z_б$ – оклад в месяц;

$Z_{пр}$ – премиальный выплаты, ($Z_{пр}=Z_б \cdot k_{пр}$, где $k_{пр}$ - коэффициент определяется Положением об оплате труда, в данной работе равен 0,12);

$Z_{доп}$ – дополнительные выплаты и надбавки (выплачиваются в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда; в данной работе определяется как 12% от месячного оклада);

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

Заработная плата:

1. Для руководителя от ИХН:

$$Z_m = (23264,86 + 23264,86 \cdot 0,12 + 23264,86 \cdot 0,12) \cdot 1,3 = 37501,6 \text{ руб}$$

$$Z_{дн} = \frac{37501,6 \cdot 10,4}{71} = 5493,2 \text{ руб}$$

$$Z_{осн} = 5493,2 \cdot 105 = 120850,4 \text{ руб}$$

2. Для руководителя от НИ ТПУ:

$$Z_m = (23264,86 + 23264,86 \cdot 0,12 + 23264,86 \cdot 0,12) \cdot 1,3 = 37501,6 \text{ руб}$$

$$Z_{дн} = \frac{37501,6 \cdot 10,4}{71} = 5493,2 \text{ руб}$$

$$Z_{осн} = 5493,2 \cdot 105 = 120850,4 \text{ руб}$$

3. Для исполнителя:

$$Z_m = (2998,6 + 2998,6 \cdot 0,12 + 2998,6 \cdot 0,12) \cdot 1,3 = 4833,74 \text{ руб}$$

$$Z_{\text{дн}} = \frac{4833,74 \cdot 10,4}{71} = 708 \text{ руб}$$

$$Z_{\text{осн}} = 708 \cdot 22 = 15576 \text{ руб}$$

Таблица 23 – Расчёт заработной платы

Участники проекта	Базовый оклад в месяц, руб	Начисляемая зарплата в месяц, руб	Среднедневная заработная плата, руб	Т _р , раб. дн.	Начисленная зарплата
Руководитель от ИХН	23264,86	37501,6	5493,2	22	120850,4
Руководитель от НИ ТПУ	23264,86	37501,6	5493,2	22	120850,4
Исполнитель	2998,6	4833,74	708	22	15576

4.4.4. Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды. Отчисления на социальные нужды (30,2% от статьи заработной платы) составили 77697,59 рублей.

Таблица 24 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель от ИХН	Руководитель от НИ ТПУ	Исполнитель
Начисленная зарплата	120850,4	120850,4	15576
Взносы в социальные фонды	36496,82	36496,82	4703,95
Фонд оплаты труда	334974,39		

4.4.6. Накладные расходы

В эту статью включаются затраты на управление и хозяйственное обслуживание, которые могут быть отнесены непосредственно на конкретную тему. В расчетах эти расходы принимаются в размере 70 – 90 % от суммы основной заработной платы научно–производственного персонала данной научно–технической организации.

Накладные расходы составляют 80–100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = 59178,5 * 0,8 = 47342,8 \text{ руб}$$

4.4.7. Прочие прямые затраты

В этих расходах нужно посчитать затраты на электроэнергию, потребляемую оборудованием. Для этого нужно узнать мощность, время использования оборудования и рассчитать затраты.

Таблица 26 – Расчет энергозатрат

Наименование оборудования	Мощность, кВт	Время работы, ч	Энергозатраты, кВт·ч	Затраты на энергию, руб.
Весы лабораторные аналитические	0,06	12	0,72	2
Весы лабораторные технические	0,06	6	0,36	1
Муфельная печь	2,6	8	20,8	56
Сушильный шкаф	1,6	30	48	130
Колбонагреватель	0,4	64	25,6	69
Испаритель роторный	0,05	32	1,6	4
Освещение	0,08	497	39,76	107
Итого	4,85	649	136,84	369

Таблица 27 – Полная смета затрат на выполнение проекта

Статьи	Затраты, руб
Основные и вспомогательные материалы	3505
Амортизация	10026,4
Специальное оборудование	48520
Фонд оплаты труда	334974,39
Затраты на электроэнергию и водоснабжение	369
Накладные расходы	47342,8
Итого	444737,6

4.5. Реестр рисков проекта

Таблица 28 - Реестр рисков

Риск	Потенциальное воздействие	Вероятность наступления	Влияние риска	Уровень риска	Способы смягчения риска	Условия наступления
Низкое качество силикагеля	Искажение данных вещественного состава	2	5	Средний	Приобретение у проверенного производителя	Человеческий фактор
Выброс жидкой части при отборе газовой фракции продуктов термоллиза	Искажение данных вещественного состава	4	4	Высокий	Не переворачивать автоклав с продуктами термоллиза	Человеческий фактор
Попадание инородных объектов в образец в процессе сушки	Искажение данных спектроскопического анализа	1	2	Низкий	Сушить образцы в чистом месте	Человеческий фактор
Выход из строя электрического оборудования	Изменение графика проведения исследования, его задержка	2	2	Низкий	Соблюдение электротехнической безопасности	Человеческий фактор

4.6. 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 (табл. 20). Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

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

Таблица 28 – Группировка затрат по статьям аналогов разработки (руб)

Вариант исполнения аналога	Сырье, материалы	Специальное оборудование для научных работ	Основная заработная плата	Социальные отчисления	Плановая себестоимость
№ 1	4000	150000	352836	83955	590791
№ 2	3000	50000	248034	15947	316981

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{444737,6}{590791} = 0,75, \quad (6)$$

$$I_{\Phi}^{a1} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{590791}{590791} = 1, \quad (7)$$

$$I_{\Phi}^{a2} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{316981}{590791} = 0,54, \quad (8)$$

где Φ_{pi} – стоимость i-го варианта исполнения; Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта.

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

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p, \quad (9)$$

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; n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности рекомендуется проводить в форме таблицы, пример которой приведен ниже (таблица).

Таблица 29 – Оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Коэффициент параметра	Данная разработка	Аналог 1	Аналог 2
Рост производительности труда пользователя	0,1	5	4	4
Удобство в эксплуатации	0,15	5	5	3
Помехоустойчивость	0,15	5	5	3
Энергосбережение	0,20	4	4	2
Надежность	0,25	5	4	3
Материалоемкость	0,15	1	2	1
Итого	1	25	24	16

$$I_m^p = 5 \cdot 0,1 + 5 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,25 + 1 \cdot 0,15 = 4,2$$

$$I_m^{a1} = 4 \cdot 0,1 + 5 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,25 + 2 \cdot 0,15 = 4,0$$

$$I_m^{a2} = 4 \cdot 0,1 + 3 \cdot 0,15 + 3 \cdot 0,15 + 2 \cdot 0,2 + 3 \cdot 0,25 + 1 \cdot 0,15 = 2,6$$

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

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_{\phi}^p} = \frac{4,2}{0,70} = 5,63 \quad (10)$$

$$I_{финр}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_{\phi}^{a1}} = \frac{4,0}{1,0} = 4,0 \quad (11)$$

$$I_{\text{финр}}^{a2} = \frac{I_m^{a2}}{I_{\phi}^{a2}} = \frac{2,60}{0,54} = 4,81 \quad (12)$$

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

Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{\text{ср1}} = \frac{I_{\text{финр}}^p}{I_{\text{финр}}^{a1}} = \frac{5,63}{4,0} = 1,41 \quad (13)$$

$$\mathcal{E}_{\text{ср2}} = \frac{I_{\text{финр}}^p}{I_{\text{финр}}^{a2}} = \frac{5,63}{4,58} = 1,23 \quad (14)$$

Таблица 30 – Сравнительная эффективность разработки

Показатели	Аналог 1	Аналог 2	Разработка
Интегральный финансовый показатель разработки	1	0,54	0,75
Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4	2,6	4,2
Интегральный показатель эффективности	4	4,81	5,63
Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,41	1,23	1

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволило определить, что существующий вариант решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является наиболее приемлемым.

5. Социальная ответственность

В современных условиях одним из основных направлений коренного улучшения всей профилактической работы по снижению производственного травматизма и профессиональной заболеваемости является повсеместное внедрение комплексной системы управления охраной труда, то есть путем объединения разрозненных мероприятий в единую систему целенаправленных действий на всех уровнях и стадиях производственного процесса. Правила по охране труда и техники безопасности вводятся в целях предупреждения несчастных случаев, обеспечения безопасных условий труда

и являются обязательными для исполнения рабочими, служащими, инженерно–техническими работниками и руководящим составом.

Экспериментальная часть магистерской диссертации выполнялась в химической лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН, расположенном в микрорайоне Академгородок города Томск. Рабочее место представляет собой лабораторный стол, оборудованный вытяжным шкафом и средствами индивидуальной защиты. Объектом исследования является тяжелая нефть Зюзеевского месторождения.

5.1. Правовые и организационные процессы обеспечения безопасности

Для обеспечения соблюдения требований охраны труда на предприятии существуют контролирующие органы власти, в качестве которых выступают Правительство РФ и уполномоченные исполнительные органы на местах, а также Федеральная служба по труду и Государственные инспекции труда. В основе законодательства Российской Федерации об охране труда лежит конституция Российской Федерации и трудовой кодекс Российской Федерации.

Охрана труда на предприятии, согласно положениям Трудового Кодекса [66], понимается как система или комплекс мер правового, социально-экономического, профилактического, санитарно-гигиенического характера, позволяющая сохранить жизнь и здоровье граждан, принимающих участие в производственном процессе, на протяжении их трудовой деятельности.

Задачами трудового законодательства являются создание условий для достижения согласования интересов сторон трудовых отношений, интересов государства, а также регулирование трудовых отношений.

5.2. Производственная безопасность

На рабочих местах действуют вредные и опасные производственные факторы, классификация и описание которых представлены в ГОСТ 12.0.003-2015.

Таблица 31 – Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003 – 2015)	Этапы работы			Нормативные документы
	Разработка	Изготовление	Исследование	
Повышенный уровень воздействия электромагнитного излучения	+	+	+	Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах ГОСТ 12.1.002 – 84
Неблагоприятные характеристики шума		+		Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности ГОСТ 12.1.003 – 2014
Микроклиматические условия	+	+	+	Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений СанПиН 2.2.4.548 – 96
Воздействие химических токсических веществ		+		ПДК вредных веществ: Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны ГОСТ 12.1.005-88
Пожаровзрывоопасность		+		Пожарная безопасность. Общие требования ГОСТ 12.1.004-91

Основные группы вредных производственных факторов в химической лаборатории:

- физические (повышенный уровень шума, электромагнитное излучение, микроклиматические условия);
- химические (токсичные, раздражающие, канцерогенные, мутагенные, влияющие на репродуктивную функцию).

Степень вредности и опасности физических, химических и биологических факторов, тяжести и напряженности труда устанавливается гигиеническими нормативами условий труда [67]. В соответствии с этими условиями устанавливаются предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны (ПДК) и предельно допустимые уровни (ПДУ) воздействия вредных и опасных производственных факторов.

5.2.1. Анализ опасных и вредных производственных факторов

Вредные и опасные физические производственные факторы.

Микроклиматические условия. На рабочих местах прежде всего должны быть созданы комфортные микроклиматические условия. Для человека одинаково опасны переохлаждения, вызывающие простудные заболевания, и перегревы, ведущие к снижению работоспособности, тепловым ударам. Величины показателей микроклимата устанавливаются в СанПиН 2.2.4.548 – 96.

Электромагнитное воздействие. Источником электромагнитных полей промышленной частоты являются токоведущие части действующих электроустановок. Длительное воздействие электромагнитного поля на организм человека может вызвать нарушение состояния нервной и сердечно-сосудистой систем.

Шум неблагоприятно воздействуя на человека вызывает психические и физиологические нарушения, снижающие работоспособность и создает предпосылки для общих и профессиональных заболеваний.

В лаборатории шум возникает от: вакуумного насоса; питающих насосов; сушильных и вытяжных шкафов; лабораторных установок; аналитических приборов.

Вредные и опасные химические производственные факторы

Предельно-допустимые концентрации вредных веществ нормируются в воздухе рабочей зоны. Рабочей зоной следует считать пространство высотой до двух метров над уровнем пола или площади, на которой находятся места постоянного или временного пребывания работающих.

Учитывая степень токсичности, физико-химические свойства, пути проникновения вещества в организм, согласно требованиям ГОСТ 12.3.002 – 2014 в воздухе рабочей зоны производственных помещений устанавливаются предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ, превышение которых не допускается.

Согласно ГОСТ 12.1.005 – 88 вещества, используемые в процессах, проводимых в данной работе, могут быть классифицированы как химически опасные и вредные. По степени воздействия на организм вредные вещества делятся на 4 класса:

- чрезвычайно опасные с предельно допустимой концентрацией в воздухе до 0,1 мг/м³;
- высокоопасные с ПДК от 0,1 до 1 мг/м³;
- умеренно опасные с ПДК от 1 до 10 мг/м³;
- малоопасные с ПДК более 10 мг/м³.

На основании Федерального закона № 52 [68] были введены гигиенические нормативы «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

Характеристика веществ, работа с которыми непосредственно проводилась в лаборатории при проведении экспериментальной части магистерской диссертации представлена в таблице 36.

Таблица 32 – Характеристика веществ

№	Наименование	Формула	ПДК, мг/м ³	Класс опасности	Особенности действия на организм
1	Ацетон	C_3H_6O	800/200	4	Раздражает слизистые оболочки, приводит к отеку легких, оказывает слабое наркотическое действие
2	Бензол	C_6H_6	15/5	2	Токсичен, канцерогенен, оказывает отравляющее и наркотическое действие
3	Гексан	C_6H_{14}	900/300	4	Оказывает сильное наркотическое действие
4	Этиловый спирт	C_2H_6O	2000/1000	4	Является депрессатором, обладает токсическим и наркотическим действием
5	Хлороформ	$CHCl_3$	10/5	2	Мутагенное канцерогенное вещество
6	Нафталин	$C_{10}H_8$	20	4	Канцерогенное вещество, вызывающее раковые опухоли

Вредные химические вещества проникают в организм человека через органы дыхания, а также кожу и желудочно-кишечный тракт. Они могут вызывать от легких раздражений глаз (конъюнктивиты), дыхательных путей (катаральное состояние), кожи до выраженных форм хронических и острых (одномоментных) отравлений, функциональных изменений нервной и сердечно-сосудистой систем, крови.

5.2.2. Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов на работающего

1. В зависимости от категории нагрузки (работ), теплого или холодного периода года в помещениях должны поддерживаться определенные значения температуры воздуха, относительной влажности и скорости движения воздуха.

В соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005 – 88 в лаборатории поддерживаются следующие параметры метеорологической среды:

- температура воздуха зимой – 17–22 °С, летом до 28 °С;
- влажность воздуха – 40–70 %;
- скорость движения воздушных потоков – 0,2 м/с.

Необходимые микроклиматические условия создаются отоплением, обменной вентиляцией и кондиционированием воздуха.

Данная работа относится к I категории работ по энергозатратам организма.

2. Требования защиты от воздействия электромагнитных полей должны удовлетворять ГОСТ 12.1.002 – 84. Предельное значение напряжённости электрического поля составляет 5 кВ/м, напряжённость магнитного поля – 80А/м. Допустимые уровни воздействия электростатических полей (ЭСП) регламентируются требованиями СанПиН 2.2.4.1191 – 03 и санитарно-гигиеническими нормами. Оценка и нормирование электростатических полей осуществляется по уровню электрического поля дифференцированно в зависимости от времени его воздействия на работника за смену. Предельно

допустимый уровень напряженности электростатического поля при воздействии менее 1 час за смену устанавливается равным 60 кВ/м. Предельно допустимый уровень при воздействии на протяжении всей смены снижается до 20 кВ/м. При напряженностях ЭСП менее 20 кВ/м время пребывания в электростатических полях не регламентируется.

3. ГОСТом 12.1.003 – 2014 регламентируются уровни шума для различных категорий рабочих мест на частотах от 63 до 8000 герц. Для постоянного шума нормируемым параметром является эквивалентный уровень звука в децибелах. Допустимый уровень шума на рабочих местах производственных предприятий, на их территории и в помещениях в том числе химических лабораториях составляет 80 дБ.

4. Безопасность труда при работе с вредными химическими веществами обеспечивается производственными процессами и оборудованием, средствами коллективной и индивидуальной защиты, системой специальных профилактических мероприятий. Для улавливания вредных выделений при экологически не чистых технологических процессах применяются вытяжные шкафы и зонты, отсасывающие панели и другие устройства, вентилируемые камеры, защитно-обеспыливающие кожухи.

С целью предупреждения влияния опасных и вредных производственных факторов лаборант должен быть обеспечен спецодеждой и другими средствами индивидуальной защиты:

- работа должна проводиться в закрытой обуви на низком каблуке, халате и головном уборе;

- работа с концентрированными кислотами и щелочами должна выполняться с обязательным использованием защитных очков и резиновых перчаток. При работе с кислотой, кроме очков и перчаток, следует надевать также длинный резиновый фартук;

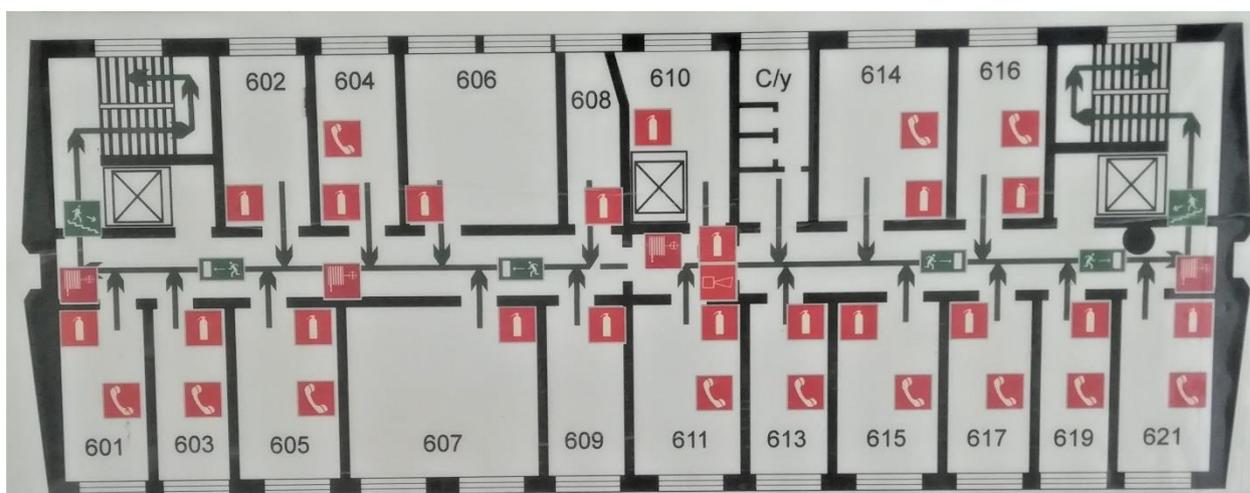
- при работе с веществами, вызывающими раздражение кожи рук, следует пользоваться защитными кремами и пастами.

Для защиты работников при возникновении аварийных ситуаций в лаборатории имеются в достаточном количестве противогазы марки БКФ. Аварийные противогазы должны храниться в особых шкафах под пломбой. Для каждого противогаза отводится отдельная ячейка с указанием на ней и на бирке, прикрепленной к сумке противогаза, размера маски.

5.3. Пожарная безопасность

В соответствии со ст. 26 [69] лабораторное помещение относится к категории «Б», т. е. взрывопожароопасное, так как в лаборатории присутствуют горючие вещества, легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ), способные при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом создавать взрывоопасные смеси, а также гореть.

На предупреждение и локализацию пожаров и взрывов направлена противопожарная профилактика, которая представляет собой единый комплекс организационных и технических мероприятий. В помещении лаборатории находятся первичные средства пожаротушения; ящик с сухим песком, вода, асбестовое одеяло, ручной углекислотный огнетушитель типа ОП-4. Во избежание пожара и предупреждения пожаров систематически проводятся осмотр электрических цепей и оборудования: вовремя выявляются и ликвидируются неисправности. В лаборатории разработан



план эвакуации, с которым ознакомлены сотрудники лаборатории.

Рисунок 10 – План эвакуации при пожаре и других ЧС из помещений инженерно-лабораторного корпуса Института химии нефти СО РАН

В целях недопущения воспламенения, возгорания или взрыва в помещениях необходимо ограничить доступ нагревательных приборов и огня к ЛВЖ. Количество ЛВЖ и горючих жидкостей (ГЖ) в помещениях лаборатории не должно превышать суточной потребности. Эти жидкости должны храниться в специальной герметично закрытой таре с надписью. Склад с запасами ЛВЖ должен представлять собой отдельную комнату, оборудованную системой вентиляции и вытяжки, а также металлическими шкафами для хранения реактивов. Хранение, нагрев, перегонка, переливание и другие операции с ЛВЖ и ГЖ должны осуществляться с соблюдением всех требований правил по безопасной работе с данными веществами.

При появлении в помещении лаборатории запаха газа следует немедленно потушить газовые горелки, открыть окна для проветривания помещения. В случае возгорания ЛВЖ тушить пламя следует, прежде всего, песком, кошмой, огнетушителем, которые имеются в каждом помещении лаборатории.

5.4. Экологическая безопасность

В условиях лаборатории выбросы в атмосферу отсутствуют. Отходами следует считать остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, образовавшиеся при изготовлении продукции и полностью или частично утратившие свои потребительские свойства.

В данной работе отходами являются нефть и нефтепродукты, а также смеси загрязненных растворителей, которые сливаются в кубические закрывающиеся емкости для сбора нефтепродуктов из полипропиленовой ткани для дальнейшей переработки либо утилизации.

5.5. Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Мероприятия, проводимые во время чрезвычайных ситуаций (аварий, стихийных бедствий, военных конфликтов), представляют собой проведение

спасательных работ и неотложных аварийно-восстановительных работ в очаге поражения. Данные мероприятия должны проводиться на основании положения комплекса государственных стандартов по предупреждению и ликвидации чрезвычайной ситуации и определены в ГОСТ Р 22.0.01-2016.

По своему географическому положению г. Томск не подвергается таким стихийным бедствиям как: землетрясения, обвалы. Также наименее вероятны ураганы и бури. Помещение, в котором производится НИР, находится на одной из самых высоких точек в г. Томске, поэтому вероятность наводнения практически отсутствует.

Опасность могут представлять грозовые явления, а именно удар молнии, который может нанести существенный ущерб. Так как в лаборатории много деревянных сооружений, то при прямом попадании молнии может возникнуть пожар, произойти разрушение оборудования, поражение и гибель людей.

В случае сильных грозовых явлений предусмотрена молниезащита (в соответствии с Инструкцией по устройству молниезащиты зданий, сооружений и промышленных коммуникаций СО 153-34.21.122-2003).

Здание Института химии нефти СО РАН относится к III категории молниезащиты. Эта категория предусматривает защиту от прямых ударов молнии молниеотводами.

Производственная авария. Результатом производственной аварии может быть разлив особо ядовитых веществ, прорыв отопительной системы, возгорание и т. д. В этом случае в лаборатории, в первую очередь необходимо обесточить лабораторию, прекратить все работы, вызвать спецслужбу и по возможности предотвратить распространение ядовитого вещества (посыпать песком и убрать с помощью совка). В аварийных ситуациях, когда атмосфера в лаборатории внезапно оказывается заряженной ядовитыми парами или газами, оставаться в помещении для ликвидации последствий аварии можно только в противогазе, при отключенных нагревательных приборах. После дезактивации помещение необходимо

проветрить. При возникновении пожара необходимо отключить электронагревательные приборы, вентиляцию, убрать огнеопасные вещества в безопасное место, одновременно, по возможности, ликвидировать очаг. Средства тушения применять с учетом того, что является источником пожара. Для тушения горячей одежды использовать воду, для горящих установок – углекислые огнетушители, для тушения воспламененных установок, закрепленных штативом – асбестовое одеяло. Песок рекомендуется применять для тушения горючих жидкостей, дерева, бумаги; хорошо растворяющихся в воде соединений ацетона, низших спиртов, органических кислот.

В случае стихийного бедствия или военного конфликта необходимо эвакуироваться. При стихийном бедствии необходимо оповестить всех работников об угрозе возникновения бедствия. Наиболее характерные стихийные бедствия для различных регионов страны – наводнения, землетрясения, снежные лавины, бури, ураганы пожары. К числу мероприятий по предотвращению и максимальному снижению последствий от стихийных бедствий относятся:

- строгое соблюдение специфических мер безопасности;
- оповещение населения;
- специальная подготовка и оснащение формирований;
- оказание своевременной медицинской помощи пострадавшим.

В случае возникновения военных (социальных) конфликтов и нападения противника гражданская оборона (ГО) призвана обеспечить защиту населения и устойчивую работу объектов народного хозяйства в рабочее время. Существуют средства массового поражения, способные нанести тяжелые увечья большому числу людей. В качестве средств индивидуальной защиты используются: противогаз, прорезиненные плащи, сапоги и т.д. Основными мероприятиями, проводимыми в химической лаборатории случае особого положения, являются: удаление горючих веществ, герметизация, оклейка окон от воздействия ударной волны.

Заключение

Данное исследование предполагает работу с вредными химическими веществами (ацетон, бензол, гексан, этиловый спирт, другие). Разработаны меры по уменьшению вредного воздействия на здоровье людей. Полученные результаты раздела «Социальная ответственность» содержат в себе основные рекомендации и указания, которые следует выполнять при исследовании нефти и вещественного состава этой нефти. Они также учитывают меры по предотвращению наиболее возможных ЧС – пожара, аварии.

1. Абдрафикова, И. М. Фракционный состав асфальтенов из природных битумов пермских отложений Татарстана / И. М. Абдрафикова, Г. П. Каюкова, И. И. Вандюкова, В. И. Морозов, А. Т. Губайдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 3. – С. 180- 186.

2. Гарущев А. Р. О ключевой роли высоковязких нефтей и битумов как источник углеводородов в будущем // Технологии нефти и газа.- 2010 - №1. – С. 31-34.

3. Марон, В. И. Гидродинамика однофазных и многофазных потоков в трубопроводе: учеб пособие. – М. : МАКС Пресс, 2009. – 344 с.

4. Дорохин, В. П. Состояние и перспективы добычи тяжелых и битуминозных нефтей в мире / В. П. Дорохин, О. А. Палий // Нефтепромысловое дело. – 2004. – № 5. – С. 47–50.

5. Брагинский. О. Б. Мировой нефтегазовый комплекс / О. Б. Брагинский. – М.: Наука, 2004. – 605 с.

6. Head I.M., Jones D.M., Larter S.R. // Nature. 2003. V. 426. P. 344.

7. Бейко, О.А. Химический состав нефтей западной Сибири / О.А. Бейко, А.К. Головкин и др. Новосибирск: Наука. – 1988. – 32-47 с.

8. Пивоварова, Н. А. О свойствах и строении нефтяных дисперсных систем // Н.А. Пивоварова, Л. Б. Кириллова, М. А. Такаева, М. А. Мусаева, З. А. Мухамбетова, В. Д. Щугорев // Вестник АГТУ. – 2008. – Т. 47. – № 6. – С. 138-144.

9. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов / С. А. Ахметов. – Уфа : Гилем, 2002. – 627 с.
10. Петров, Ал.А. Углеводороды нефти / Ал.А. Петров. – Москва: Из-во «Наука», 1984, 32-56, 77-105, 149-172 с.
11. Евдокимов, И. Н. Нефтегазовые нанотехнологии с вовлечением природных нанообъектов добываемого сырья – на пути к «наноэкологии» нефтедобычи / И. Н. Евдокимов, А. П. Лосев // Промышленная безопасность и экология. – 2009. – Т. 43. – № 10. – С. 8–11.
12. Богомолов, А.И., Гайле А.А., Громова В.В. и др. Химия нефти и газа: Учеб. пособие для вузов/ А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова и др.; под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Драбкина. – 3-е издание, доп. и испр. – Санкт Петербург: Химия, 1995. – 35-36 с.
13. Поконова, Ю.В. Нефтяные битумы / Ю.В. Поконова. – Санкт Петербург: Синтез, 2005. – 154 с.
14. Durand, E. Effect of chemical composition on asphaltenes aggregation / E. Durand, M. Clemancey, J.-M. Lancelin, J. Verstraete, D. Espinat, A.-A. Quoineaud // Energy & Fuels. – 2010. – Vol. 24. – No. 2. – P. 1051-1062.
15. Acevedo, S. Relations between Asphaltene Structures and Their Physical and Chemical Properties: The Rosary-Type Structure/ S. Acevedo, A. Castro, J.G. Negrin, A. FernándeZ // Energy & Fuels. – 2007. – Vol. 21. – P. 2165-2175
16. Ганеева, Ю. М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Г. В. Романов // Успехи химии. – 2011. – № 80. – С. 1034-1050.
17. Mullins, O. C. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model / O. C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A. E. Pomerantz, L. Barre, A. B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkowicz, T. Cooper, J. Orbulescu, R. M. Leblanc, J. Edwards, R. N. Zare // Energy Fuels. – 2012. – Vol. 26. – No. 7. – P. 3986–4003.

18. Лурье, М. А. Генетические аспекты нефтегазообразования, серосодержание и металлоносность нефтей / М. А. Лурье, Ф. К. Шмидт // Доклады академии наук. – 2009. – Т. 424. – № 4. – С. 534-537.

19. Седых Э. М. Определение никеля и ванадия в сырых нефтях методами ЭТААС и АЭС- ИСП после автоклавной минерализации / Э. М. Седых, Л. Н. Банных, Г. С. Коробейник, Н. П. Старшинова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76. – № 4. – С. 4-7.

20. Хохлова, И. В. Исследование возможностей использования рентгенофлуоресцентного метода для определения химического состава сульфидных руд / И. В. Хохлова, Т. Г. Кузьмина, И. А. Рощина, Н. Н. Кононкова, И. В. Викентьев // Аналитика и контроль. – 2012. – Т 16. – № 4. – С. 425-431.

21. Гибадуллин, А. А. Содержание ванадия и никеля в нефтях Татарстана и перспективы их промышленного освоения / А. А. Гибадуллин // Материалы научной конф. «Нетрадиционные коллекторы нефти, газа и природных битумов. Проблемы их освоения». – Казань: Изд. Казанск. Ун-та, 2005. – С. 69-71.

22. Mullins, O. C. *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics* / O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, A. G. Marshall. – N.Y. : Springer, 2006.

23. Ахметов, А. Ф. Деметаллизация тяжелых нефтяных остатков – основная проблема глубокой переработки нефти / А. Ф. Ахметов, Ю. В. Красильникова // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18. – № 2. – С. 93–98.

24. Gates, I. D. Oil phase viscosity behavior in expanding-solvent steam-assisted gravity drainage / I. D. Gates // *Journal of petroleum science and engineering*. – 2007. – V. 59. – No 1. – P. 123–134.

25. Дияшев, Р. Н. Новые возможности щелочного заводнения и внутрипластового горения для разработки залежей вязких, высоковязких и тяжелых нефтей (по данным зарубежных публикаций) / Р. Н. Дияшев // Нефтяное хозяйство. – 2009. – № 9. – С. 102–106.

26. Upreti, S. R. Vapor extraction of heavy oil and bitumen: a review / S. R. Upreti, A. Lohi, R. A. Kapadia, R. El-Haj // *Energy Fuels*. – 2007. – V. 21. – No 3. – P. 1562–1574.
27. Рябов, В.Д. Химия нефти и газа / В.Д. Рябов. Москва: Техника, ТУМА ГРУПП., 2004. 145-147,156-158, 167-170 с.
28. Trejo, F. Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes / F. Trejo, M. S. Rana, J. Ancheyta // *Catalysis today*. – 2010. – Vol. 150. – No. 3-4. – P. 272-278.
29. Wang, J. A study of thermal-cracking behavior of asphaltenes / J. Wang, E.J. Anthony // *Chemical Engineering Science*. – 2003. – Vol. 58. – No. 1. – P. 157–162.
30. Speight, J. G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Fourth ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.
31. Chacón-Patiño, M. L.; Rowland, S. M.; Rodgers, R. P., *Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs*. *Energy Fuels* 2017, 31 (12), 13509-13518.
32. Pineda, L. A. Correlation between properties of asphaltenes and precipitation conditions / L. A. Pineda, F. Trejo, J. Ancheyta // *Petroleum science and technology*. – 2007. – V. 25. – No 1. – P. 105–119.
33. Calles, J. A. Properties of asphaltenes precipitated with different n-alkanes. A study to assess the most representative species for modeling / J. A. Calles, J. Dufour, J. Marugan et al. // *Energy Fuels*. – 2008. – V. 22. – No 2. – P. 763–769.
34. Сафиева, Д. О. Анализ нефтяных асфальтенов методами атомно-силовой микроскопии / Д. О. Сафиева, В. М. Филатов // *Нефтепереработка: материалы Междунар. науч.-практич. конференции. 20-23 мая, 2008*. – Уфа: ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ», 2008. – С. 98- 99.
35. Киямова, А. М. Трансформация асфальтеновых компонентов нефти и природных битумов при гидротермальной обработке в открытой системе / А.

М. Киямова, Г. П. Каюкова, В. И. Морозов и др. // Технологии нефти и газа. – 2007. – № 1. – С. 40-47.

36. Можайская, М.В. Изменение структурных параметров молекул асфальтенов в зависимости от состава и химического типа нефтяной дисперсионной среды / М.В. Можайская, Г.С. Певнева, А.К. Головки // Нефть. Газ. Новации – 2016. – №6. – С. 59-61

37. Andrews, A. B. Comparison of coal-derived and petroleum asphaltenes by ¹³C nuclear magnetic resonance, DEPT, and XRS / A. B. Andrews, J. C. Edwards, A. E. Pomerantz, O. C. Mullins, D. Nordlund, K. Norinaga // Energy Fuels. – 2011. – Vol. 25. – No. 7 – P. 3068-3076.

38. Nassar, N. N. Comparative oxidation of adsorbed asphaltenes onto transition metal oxide nanoparticles / N. N. Nassar, A. Hassan, P. Pereira-Almao // Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2011. – N 384. – P. 145-149.

39. Киямова, А. М. Состав высокомолекулярных компонентов нефте- и битумсодержащих пород и продуктов их гидротермальных превращений / А. М. Киямова, Г. П. Каюкова, Г. В. Романов // Нефтехимия. – 2011. – № 4. – С. 243-253.

40. Mullins, O. C. The modified Yen model / O. C. Mullins // Energy Fuels. – 2010. – Vol. 24. – No. 4. – P. 2179-2207.

41. Badre, S. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen / S. Badre, C. C. Goncalves, K. Norinaga, G. Gustavson, O. C. Mullins // Fuel. – 2006. – V. 85. – No 1. – P. 1–11.

42. Groenzin, H. Molecular size of asphaltene solubility fractions / H. Groenzin, O. C. Mullins // Energy Fuels. – 2003. – V. 17. – No 2. – P. 498–503.

43. Гринько, А. А. Фракционирование смол и асфальтенов и исследование их состава и структуры на примере тяжелой нефти Усинского месторождения / А. А. Гринько, А. К. Головки // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51. – № 3. – С. 204–213.

44. Петрова, Л. М. Структурные особенности фракций асфальтенов и нефтяных смол / Л. М. Петрова, Н. А. Аббакумова, Т. Р. Фосс и др. // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51. – № 4. – С. 262–266.
45. Петрова, Л. М. Фракционирование асфальтенов из тяжелой нефти полярным растворителем и их характеристика / Л. М. Петрова, Н. А. Аббакумова, И. М. Зайдуллин, Д. Н. Борисов // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 2. – С. 94–100.
46. Fossen, M. Asphaltenes precipitated by a two-step precipitation procedure. 2. Physical and chemical characteristics / M. Fossen, H. Kallewik, K. D. Knudsen, J. Sjoblom // Energy Fuels. – 2011. – V. 25. – No 8. – P. 3552–3567.
47. Fossen, M. A new procedure for direct precipitation and fractionation of asphaltenes from crude oil / M. Fossen, J. Sjoblom, H. Kallewik, J. Jakobson // Journal dispersion science and technology. – 2007. – V. 28. – No 1. – P. 193–197.
48. Николаев, М. В. Инновации в обеспечении конкурентоспособности региона (на примере освоения ресурсов природных битумов в Республике Татарстан) / М. В. Николаев, Ю.Э. Халабуда. – Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2012. – 173 с.
49. Муслимов, Р. Х. Повышение роли методов увеличения нефтеотдачи в обеспечении воспроизводства запасов нефти / Р. Х. Муслимов // Георесурсы. – 2007. – Т. 22. – № 3. – С. 2-7.
50. Рябинкина, Н. Н. Бассейновый анализ Тимано-печорской провинции / Н. Н. Рябинкина, Л. А. Анищенко, Б. А. Пименов, С. С. Клименко // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. – 2005. – № 2. – С. 10–13.
51. Полищук, Ю. М. Тяжелые нефти: аналитический обзор закономерностей пространственных и временных изменений их свойств / Ю. М. Полищук, И. Г. Ященко // Нефтегазовое дело. Геология и геофизика. – 2005. – Т. 3. – С. 21–30.

52. Анчита, Х. Переработка тяжелой нефти: реакторы и моделирование процессов / Х. Анчита; пер. с англ. под ред. О. Ф. Глаголевой, В. А. Винокурова. – СПб.: Профессия, 2015. – 588 с.

53. Kapadia, P. R. A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca bitumen / P. R. Kapadia, M. S. Kallos, I. D. Gates // *Fuel Processing Technology*. – 2015. – V. 131. – P. 270–289.

54. Rad, M. R. Preparation of Co–Mo supported multi-wall carbon nanotube for hydrocracking of extra heavy oil / M. R. Rad, A. Rashidi, L. Vafajoo, M. Rashtchi // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. – V. 20. – P. 4298–4303.

55. Горлов, Е.Г. Термокаталитическая переработка нефтяных остатков в присутствии цеолитов и горючих сланцев / Е.Г. Горлов, А.С. Котов, Е.Е. Горлова // *Химия твердого топлива*. – 2009. – № 1. – С. 31-38.

56. Горлов, Е.Г. Переработка тяжелых нефтяных остатков в присутствии горючих сланцев / Е.Г. Горлов, Б.К. Нефедов, С.Е. Горлова, В.Г. Андриенко // *Химия твердого топлива*. – 2006. – № 6. – С. 43-56.

57. Свириденко, Н. Н. Акватермолиз природного битума в сверхкритических условиях в присутствии ферросфер / Н. Н. Свириденко, Е. Б. Кривцов, А. К. Головки // *Катализ в промышленности*. – 2017. – № 2. – С. 137–144.

58. Туманян Б. П., Акватермолиз нефтей и природных битумов: химизм процесса, катализаторы, перспективы промышленной реализации / Б. П. Туманян, Н. Н. Петрухина, Г. П. Каюкова, Д. К. Нургалиев, Л. Е. Фосс, Г. В. Романов // *Успехи химии*. – 2015. – Т. 84. – № 11. – С. 1145–1175.

59. Joshi JB, Pandit AB, Kataria KL, Kulkarni RP, Sawarkar AN, Tandon D, et al. Petroleum residue upgrading via visbreaking: a review. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:8960–88.

60. Gary JH, Handwerk GE, Kaiser MJ. *Petroleum refining: technology and economics*. fifth ed. Boca Raton: CRC Press; 2007.

61. Montanari L, Bonoldi L, Alessi A, Flego C, Salvalaggio M, Carati C, et al. Molecular evolution of asphaltenes from petroleum residues after different severity hydroconversion by EST process. *Energy Fuels* 2017;31:3729–37.
62. León AY, Guzman A, Laverde D, Chaudhari RV, Subramaniam B, Bravo-Suárez JJ. Thermal cracking and catalytic hydrocracking of a Colombian vacuum residue and its maltenes and asphaltenes fractions in toluene. *Energy Fuels* 2017;31:3868–77.
63. Pevneva GS, Voronetskaya NG, Korneev DS, Golovko AK. Mutual influence of resins and oils in crude oil from the Usinskoe oilfield on the direction of their thermal transformations. *Petrol Chem* 2017;57:739–45.
64. Дмитриев Д.Е., Головки А.К. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 102.
65. Joy H, Tannous, Arno de Klerk. Asphaltene formation during thermal conversion of deasphalted oil. *Fuel* 2019.
66. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 24.04.2020)
67. ГОСТ 12.0.003-2015. «Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация».
68. ГОСТ 12.1.005-88. «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны»
69. Федеральный закон «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» от 22.07.2008 N 123-ФЗ
70. Методические указания по разработке раздела «Социальная ответственность» выпускной квалификационной работы магистра и специалиста всех направлений (специальностей) и форм обучения ТПУ/Сост. Е.Н. Пашков, А.И. Сечин, И.Л. Мезенцева – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2019. – 24 с.
71. Федеральный закон "О специальной оценке условий труда" от 28.12.2013 N 426-ФЗ

72. ГОСТ 12.1.002 – 84. «Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах»

73. ГОСТ 12.1.003 – 2014. «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности»

74. СанПиН 2.2.4.548 – 96. «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений»

75. ГОСТ 12.1.004-91 «Пожарная безопасность. Общие требования»

76. ГН 2.2.5.3532-18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»

77. ГОСТ 12.3.002-2014 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Процессы производственные. Общие требования безопасности»

78. СанПиН 2.2.4.3359-16 «Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах»

79. ГОСТ Р 22.0.01-2016 «Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Основные положения»

Приложение А
(справочное)

Part 1
Literary review

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ82	Галанин Ярослав Константинович		

Руководитель ВКР Отделения химической инженерии ИШПР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Попок Евгений Владимирович	к.т.н.		

Консультант-лингвист Отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Матвееенко Ирина Алексеевна	д.ф.н		

Томск – 2020 г.

1.1. General information on heavy crude hydrocarbons

Heavy crude hydrocarbons are organic natural resources, which cannot be traditionally recovered compared to light oil due to its physical characteristics (density and viscosity). This crude oil contains heavy and extra-heavy oil, deposited and recovered in liquid aggregate state, and original bitumen and bituminous sand, deposited in solid, viscous and viscous-plastic states. Composition of raw oil is a complex mixture containing hydrocarbons, heteroatomic compounds and high-molecular components.

Characteristic properties of heavy raw materials are associated with biodegradation processes when microorganism activity cause enrichment of resinous-asphaltenic compounds [1].

Heavy hydrocarbons, as well as light oil, are a colloidal system in which the role of dispersion phase belongs to asphaltens. Heavy feedstock, like light oil, is a colloidal system in which the role of dispersed phase belongs to asphaltenes. Asphaltenes are surrounded by solvate shell, which represents successively superimposed layers of disperse medium components, from heavy resins to oils [2].

Petroleum classification has different characteristics, such as dynamic viscosity, density, paraffin, asphaltens or impurities content. The simplified classification is represented by viscosity and density.

Among different classifications, it is common to use classification approved by the XII World Petroleum Congress, which classifies petroleum by density. Light oils have density less than 870.3 kg/m^3 , average ones are in the range of $970.3 - 920.0 \text{ kg/m}^3$, heavy ones are in the range of $920.0-1000 \text{ kg/m}^3$, and super-heavy oils have density more than 1000 kg/m^3 . Petroleum raw materials with viscosity exceeding $10,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ are referred to as natural bitumen.

Table 1. Oil and bitumen classification

	Oil type	Density, kg/m ³	Viscosity, mPa·s
XII World Petroleum Congress (1987) At t=15°C	Light crude	Under 870,3	Under 10000
	Intermediate crude	970,3-920,0	
	Heavy crude	920,0-1000	
	Heavy super-viscous oil	Over 1000	
	Native bitumen	Over 1000	Over 10000
International Conference on Integrated Development of Native Bitumen and High-Viscosity Oil (Houston, 1995 г.)	Maltha, heavy crude Native bitumen	970-1030 Over 1030	
GOST 51858-2002 «Crude Petroleum. General Specifications»	Heavy crude Bitumen oil	870,1-895 Over 895	
National register of mineral reserves in RF. Petroleum (at t=20°C)	Heavy crude	Over 900	
Ministry of Finance Taxation Scale in RF	Super-viscous oil	To 900,0	Over 200
Operator Practices in Canada	Heavy crude Bitumen		Under 50000 Over 50000
Shargorodsky, I.G., 2008	Heavy crude	Over 900	-
	Heavy high-viscosity oil		30-200
	Heavy super-viscous oil		200-50000
	Native bitumen	Over 1000	Over 50000

1.2. Current status of crude hydrocarbons resource base

According to French Petroleum Institute, heavy oil reserves represent 4.7 trillion barrels of oil equivalent, whereof only one trillion barrels is to be recovered [4]. Seventy-one deposits [5] with heavy and bituminous oil contain 82% of all world crude oil reserves. Canada and Venezuela have leading status in heavy hydrocarbon reserves. Up to 415 and up to 320 billion tons respectively. The

largest deposits are Athabasca and Orinoco. The reserves of the Russian Federation are equal to 75 billion tons and are deposited in five hundred of oil fields, located in Arkhangelsk, Perm, Ulyanovsk, Samara, Sakhalin Oblasts, in the Republic of Tatarstan, Bashkortostan, Udmurtia, Krasnoyarsk Krai and others. The largest deposits are Ashalchinsky, Usinsky, Russian, North-Komsomolsky, Gremihinsky and other oil fields [6, 7].

The strategic role of these reserves is determined by availability of valuable light fractions of oil against poor opportunities to increase conventional oil reserves. In turn, non-conventional oil recovery is followed by heavy expenses. The main factors reining in output, transportation and refining of heavy hydrocarbons are their extreme viscosity, which reaches 10,000 mPa·s, and high density, which exceeds 920 kg/m³. For each field it is a problem to carry out particular research and development work.

Current trends are to transfer crude oil refining processes directly to oil fields [8]. Canada and the USA were the first in this sphere [9]. Different methods are used to recover heavy crude oil or natural bitumen as cold heavy oil production with sand (CHOPS), technology of solvent injection in vapour state (VAPEX), technology of steam-gravity drainage (SAGD) [10]. The content of metals, for example vanadium and nickel, increases profitability of heavy oil and natural bitumen production. Industrial metal extraction is already used in the United States, Canada and Sweden.

In Russia, technologies applying thermal gas generator, steam and MW- fields to initiate internal combustion, utilizing air or steam for thermal cycling impact, low-temperature oxidation and other technologies have been tested for crude oil recovery [11].

1.3. Physical and chemical properties and composition of heavy crude hydrocarbons

Heavy crude hydrocarbons have colloidal structure. Chemical resins and asphaltenes contribute to formation of adsorption-solvate shells. Resins with their good ability to be dissolved in petroleum hydrocarbons have a stabilizing role in

formation of asphaltene-resin-oil systems. Stability of such systems in various processes is determined by the ratio of dispersion medium to dispersion phase. Presence of dispersion medium excess allows complex particles to move freely in space without colliding with each other. This structure of colloidal system is typical for hydrocarbons with liquid consistency. Micelles excess and lack of dispersion medium results in interactions of complex particles to form a micellar spatial grid. Hydrocarbons with this structure have hardness and high viscosity [37, 38].

Compared to physical, colloidal and rheological properties of heavy oil and natural bitumen, their chemical properties are less studied despite a number of different methods. Comprehensive analysis to determine composition of heavy hydrocarbons is considered in combination with heavy oil residues. The determination of hydrocarbon-type content based on different solvents allows determining high molecular weight components. The most common Markusson's method allows considering petroleum as oils, resins, asphaltenes, asphaltogenic acids and their anhydrides. Richardson method [12] distinguishes the following components asphaltenes, consisting of oils and resins soluble in low molecular alkanes such as hexane or isooctane; asphaltenes which coagulate from solutions of low molecular alkanes but are soluble in aromatic solvents, chloroform and other polar solvents; carbenes, carbon sulphide or quinol soluble; carboids - their structure prevents molecules from being dissolved. Carbenes and carboids are not available in non-thermally exposed oils.

1.3.1. Hydrocarbon composition of petroleum oils

Petroleum oils are mixture of paraffins, naphthenes, aromatic and hybrid compounds. The last are formed by paraffinic, naphthenic and aromatic fragments. Oils can be light yellow to light brown in color. Under normal conditions they are in form of viscous or semi-liquid consistency, have density less than one, molecular weight is 100 - 500 AMU. Oils may contain a small amount of "light" resins [12].

Alkanes are contained in oils (25 - 30% by mass), but the content in natural bitumen is lower and is 10 - 15% by mass. Increase in average molecular weight of the fraction is reflected by decrease in alkane content – at increase in boiling temperature of the fraction, decrease in n-alkane content can be observed. Fractions boiling at over 360°C are marked by change in aggregate state of alkanes from liquid to solid.

Cycloalkanes are contained in heavy feedstock 25 to 75% by mass, their presence is registered in all oil fractions. Concentration of naphthenes increases as well as molecular weight of the fraction, but decreases in high boiling fractions due to increase in content of arenes [15].

Naphthene compounds with five and six carbons in the cycle prevail over other cycloalkanes. These naphthenes display greater stability. Multiple cyclopentane and cyclohexane derivatives were found in light fractions. Heavier fractions contain bi- and tricyclic cycloalkanes.

As the length of aliphatic substituent chain increases, stability of naphthenes decreases. Complication of naphthenes has its own threshold.

Distribution of naphthenes according to their fractions, depending on number of rings in the structure of molecule, has some tendencies. Monocyclic compounds are not found in fractions 300 - 350°C, bicyclic compounds can be detected at 500°C, but over 400°C their decrease is observed. Tricyclic compounds constitute fraction boiling out between 350 and 400°C.

Aromatic hydrocarbons are contained in heavy feedstock in the range of 15 - 60% by mass. Increasing the boiling point of heavy oil fraction or natural bitumen leads to an increase in concentration of arenes. Fractional distribution of aromatics varies. Thus, benzole homologues predominate in gasoline fraction. Benzole homologues and naphthalene bi-products predominate in kerosene fractions. Gasoil fractions contain significant amounts of naphthalene and phenanthrene homologues, and minimum amounts of anthracene by-products.

Aromatic hydrocarbons with four condensed rings are found in the fraction boiling up to 360°C. Concentration of arenes decreases with the increase of condensed rings in the molecule.

There is a view of ecologists that searching for a source of petroleum contaminants to distinguish between native oil and thermally exposed, attention should be paid to the amount of condensed rings in molecule. According to the authors, the inclusion of arenes with six or more condensed rings in the oil composition may indicate that oil has been heat treated [16].

Hydrocarbons of hybrid structure are present in petroleum oils. These molecules include various structural fragments as arene and naphthene cycles, alkyl substituents of different structure. As the boiling point of the fraction increases, the proportion of hybrid compounds also increases and the structure of these compounds becomes more complicated.

In order to determine hydrocarbon-type content of oils, there is a method for identification of the content of paraffin-naphthen, monocycloaromatic, bicycloaromatic and polycycloaromatic fractions.

The paraffin-naphthenic fraction consists of alkanes of normal structure, i-alkanes, paraffin-naphthenic compounds and polycyclic naphthenes (up to 60%) [13,14]. Paraffin-naphthenic compounds typically contain 1 to 3 cycles, but high boiling paraffin-naphthenes may contain 5 to 6 cycles.

Heteroatoms may be determined in mono- and bicycloaromatic fractions. The amount of these compounds is small. Compounds containing heteroatoms include pyridine, thiophene and pyrrole. Oxygen atoms are generally included in peripheral functional groups. Tricycloaromatic compounds may include up to 4 -5 naphthenic cycles in their structure.

1.3.2. Resins and asphaltine components of heavy crude hydrocarbons

The content of resins and asphaltine components in petroleum, especially aromatic and naphthenoaromatic, can reach 65%. These components directly influence the increase in density and viscosity, which causes increase in production costs, they stabilize oil-water emulsions, affect wettability of the formation, can

lead to shut-off of wells during production, and also make processing of raw oil difficult.

The issue of molecular structure of resin-asphaltene substances has not yet been resolved. In turn, the application of modern physical and chemical research methods, including NMR and IR spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray structural analysis, electron microscopy, molecular diffusion methods, fluorescent depolarization and others, help to form an idea of the structure, and build hypothetical molecular models of compounds.

Resin-asphaltene substances represent a complex mixture of high-molecular components consisting of polycyclic aromatic or naphthenoaromatic structures, including aliphatic lateral substituents, heteroatoms (sulphur, nitrogen, oxygen) and metals (vanadium, nickel, etc.) [17-25]. Key elements of resin-asphaltene substances are distributed as follows: mass fraction of carbon (79-88%), hydrogen (8-9.5%), about 4-14% of heteroatoms [26]. Resins and asphaltenes have a similar chemical structure, but asphaltenes have a greater average molecular weight and a lower atomic ratio. This is to say that they have more complex high molecular structure than resins [27-30].

Table 2. Comparison of elemental composition of resins and asphaltenes
(% by mass)

	C	H	S	O	N
Resins	79-87	8.5-9.5	1-10	1-16	to 2
Asphaltenes	80-84	1.5-8.5	4.6-8.3	to 6	0.4-1

Resins are substances from deep-brown to sombre-brown in colour. At normal temperature they have viscous slow-moving or amorphous solid consistency. Soluble in petroleum ether, they are separated from maltenes by adsorption methods: after desorption from sorbent oils, resins are extracted with polar solvents.

Resins differ in molecular weight (500 - 1000 AMU), are characterized by increased concentration of heteroelements, molecular structures of resins include 1

to 6 cycles. Resins are characterized by condensed naphthenic and/or aromatic cycles, but the cycles may also be isolated from each other in molecules. Substituents may be represented by both long and short aliphatic chains. Resins add viscosity and plasticity to raw materials [31]. They are also characterized by chemical aging at ambient oxygen influence. Thermal condensation of resins results in formation of secondary asphaltenes with high degree of aromaticity, when it is accompanied by dehydrogenation, dehydrocyclization and dealkylation processes. During the recovery process, resins may be converted into asphaltenes.

Asphaltenes are solid substance from sombre-brown to black, with molecular weight 500 to 3500 AMU. They are non-melting, hardening and heat resistant. At thermal influence they pass into a plastic state at approximately 300°C. Higher temperatures cause decomposition of asphaltenes with gas release into liquid component and solid residue as coke [32, 33]. The solid residue in turn is formed as a consequence of thermal condensation of asphaltenes to carbenes, then carbides and eventually coke.

Process of asphaltenes extraction from petroleum dispersion system by low molecular alkanes as a precipitator is decisive in understanding of the term of asphaltenes [34]. But it should be noted that conditions of asphaltene precipitation may be different between laboratories. Various conditions necessarily affect the amount and intermolecular structure of precipitates. These conditions include precipitator used and its correlation with test specimen, temperature of precipitation process and time of precipitator contact with oil. For example, an increase in molecular mass of precipitator will result in decrease in yield, decrease in hydrogen-carbon ratio and increase in molecular mass of separated substances [35, 36].

1.3.3. Asphaltene molecular composition and structure

Available information about molecular and supramolecular structures of asphaltenes has low level compared to lighter hydrocarbons. Approaches, used in exploration of hydrocarbons with low molecular structure, are not applicable. As a result different methods and conditions of research give contradictory data. During

many years of study various models of asphaltenes structure were presented. Discussions are continued about this issue. But it is clear from various studies that asphaltenes contain carbocyclic and heterocyclic rings, most of which are aromatic in nature and have condensed systems containing five to eight cycles. In addition, aliphatic chains and chains containing heteroatoms are available [39-45]. Asphaltenes are the most polar part of oil. It is assumed that availability of systems consisting of condensed rings gives molecules a flat spatial structure.

One of hypothetical models describing the structure of asphaltenes was called continental. The work [46-48], based on the methods as Raman spectroscopy, fluorescent correlation spectroscopy, high-resolution transmission electron microscopy, etc., represents molecular structure of asphaltenes as naphthenoaromatic nucleus consisting of 7 condensed rings, including heteroatomic compounds and aliphatic substituents. Previous conclusions are supported by the results of the study where optical spectroscopy method is used: asphaltenes molecule has one aromatic condensed nucleus and aliphatic substituents [49]. Researchers traced the analogy in the structure of asphaltenes molecules isolated from asphaltosmolo-paraffin oil deposits and crude oil. Asphaltenes isolated from crude oil have molecular ranging from 200 to 1500 g/mol. Average molecule is represented by a single condensed aromatic nucleus with 3-7 cycles surrounded by aliphatic fragments comprising 17-41 carbon atoms. Extracted from asphalt-resin-paraffin deposits, asphaltenes have molecular weight range 150-1050 g/mol, condensed aromatic core includes 8 rings surrounded by aliphatic fragments having 5-15 carbon atoms [50-53]. Dominance of continental model of asphaltenes structure is confirmed by the work [54], in which the method of laser ionization mass spectrometry (LIMS) compared asphaltenes. Single-nuclear model structures simulated the results observed in asphaltenes of real oil.

However, criticism of continental model of asphaltenes structure refers to incorrect interpretation of obtained data, as well as impossibility of using some methods to study the structure of asphaltenes [55].

Alternative to continental model of asphaltene molecules structure is archipelago type. This asphaltene molecule structure involves several blocks (2-4), consisting of condensed aromatic groups connected to each other by aliphatic and heteroatomic (ether, ester, sulfide, etc.) bridges. Aromatic groups as substituents may have a variety of heteroatomic functional groups and aliphatic structures. The structure of bridges is confirmed by research of products of thermal and chemical decomposition of asphaltene using chromatographic and spectral methods [56-58]. Study of asphaltene structure by molecular power spectroscopy (SMFS) confirmed existence of archipelago type of structure, and formation of these molecules can be carried out by linear polymerization mechanism [59].

Presently, it is confirmed that oil may contain both continental asphaltene and archipelago-type molecules. For this purpose asphaltene residue is fractionated. It is common to divide into two fractions -A₁ and A₂. Para-nitrophenol or n-alkane is used as precipitant to separate A₁ fraction from asphaltene concentrate solution. A₁ fraction represents black particles with metallic gloss. It is polar and has low solubility. The composition of A₁ fraction is characterized by high cycle condensation and low H/C ratio, significant content of heteroatoms and metals. Dominant type of molecule structure is continental. A₂ fraction, dominated by archipelago type of structure, is relatively non-polar, well soluble in arenes. As for A₁ fraction, it has an increased H/C ratio [60-64].

Asphaltene molecules are prone to development of aggregation and are identified in solutions as single molecules only at low concentrations. The fluorescence emission (SSFE) research [65] demonstrates that primary aggregates are formed at concentration of 0.7 mg/l. The increase in concentration to 50-150 mg/l leads to formation of stable associations with dimensions about 2.5 nm [66], and with increase in concentration to 2-5 g/l asphaltene aggregates form clusters [67, 46], the size of which can reach 100 nm and include 8-10 associations. At concentration above 5 g/l floccular structures are formed, the appearance of which is associated with precipitation [20]. The basis of this supramolecular structure is π - π (stacking) interaction. Supramolecular assembly is also proposed in which, in

addition to stacking interactions, acid-alkaline Brønsted interactions, hydrogen bonds, metal coordination complexes and interactions between cycloalkyl and alkyl groups are considered to form hydrophobic pockets [68].

1.4. Conversion of heavy hydrocarbons

Modern trends lead to heavy weighting of processed oil raw materials. In perspective, only heavy oil will be processed. High cost of recovery imposes a requirement for the refining industry: processes must be inexpensive and efficient. Complexity in development of natural bitumen and heavy oils is characterized by high density (more than 920 kg/m^3) and viscosity (more than $10,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), as well as chemical composition, in which the content of gasoline and diesel fractions is low (up to 30%), but high-molecular components as resins (up to 57%) and asphaltenes (up to 60%) is significant. In addition, the content of sulphur (3-8%), oxygen-containing compounds (esters, naphthenic acids, sulfonic acids) and heavy metals [69-72, 17] is significant. The issues of heavy oil processing concern not only search for optimal solutions for heavy oils or natural bitumen refining. They also relate to increasing the depth of processing of heavy oil residues. In turn, petroleum residues not only have an increased content of asphaltenes, but can also include other high molecular weight compounds - carbenes and carboids. The main problems of raw material to be processed are increased coke formation, which leads to plugging of catalyst pores and reduction of their activity. Another problem is blocking of active catalyst sites and deactivating them by means of heteroatoms and metals from a feedstock [73].

Oil hydrocarbons undergo much unpredictable metamorphosis in chemical processes under the influence of high temperature. Reactions rate and direction depend on nature of the feedstock, availability of catalyst and other process parameters. According to the directions, reactions can be divided into two groups. The first group includes destructive processes leading to cleavage of hydrocarbons, the products of which may be olefins, paraffins, cyclic structures and others. The second group consists of processes of molecule consolidation: polymerization, condensation, diene synthesis, recombination and others.

Coke formation is associated with low H/C ratio in heavy hydrocarbon feedstock. To solve this problem, oil refining processes are used aimed at increasing hydrogen content (hydrotreating and hydrocracking) or carbon removal (catalytic cracking, visbreaking, extractive deasphalting, delayed coking, etc.) [73].

Processes aimed at lowering molecular weight and increasing H/C ratio of heavy hydrocarbon feedstock, including those leading to production of fuel hydrocarbon fractions, are referred to as secondary and are separated into thermal and catalytic. Thermal processes include thermal cracking, visbreaking, and coking. Catalytic processes include hydrodesulfurization, hydro- and catalytic cracking.

The main direction in development of secondary processes of heavy oil refining is production of the least expensive but most active catalysts and additives for cracking processes. Research works present potential fine catalysts based on iron, nickel and molybdenum for hydrocracking processes, which form a mixture with raw materials in the form of suspension, which increase the processing depth of oil raw materials to 95% [77]. The use of microsystems based on iron and molybdenum sulfides has proved to be effective in the process of oil desulphurization [78]. Other direction of development shows possibility to use cheaper additives with catalytic properties: particles of coal, iron, iron-ore concentrates, slate and others. The particles formed by shale minerals are coke adsorbents. These developments allow obtaining about 59% of light fractions during processing of heavy crude oil [79, 80].

In recent years, researchers have focused on the catalytic aquatermolysis process, which refers to cracking processes carried out in the presence of water. Aquatermolysis is considered to solve a number of problems: increase of light fractions compared to cracking process [81], decrease of coke formation, hydrogen source becomes water vapour. Necessity to supply expensive hydrogen-containing gas disappears. Aquatermolysis can be carried out by pumping water vapour into formation, which leads to reduction of viscosity. Reduction of resin-asphaltenic

compounds is significant in aquatermolysis, and oil desulfurization plays a major role [82].

Both conventional secondary refining processes and non-conventional methods can be used to process heavy hydrocarbon feedstocks. All processes need improvement in order to increase the depth of processing and profitability, in particular to increase the yield of valuable fuel fractions of oil. In order to choose optimal approach to the processing of heavy petroleum, research is needed on the chemical composition and modelling of the pattern, which shows the changes that oil components undergo during refining. Thus, in addition to the processes of thermal degradation of resin-asphaltenic compounds with reduction of molecular weight, it is important to take into account the presence of reverse process - asphaltization and asphaltenization from hydrocarbons and low-molecular heteroatomic compounds of native oils.

1.5. The role of petroleum oils in thermal destruction processes

The processes of heavy petroleum materials refining are aimed at obtaining products with lower molecular weight, but one of undesirable results of the above mentioned processes is formation of new high molecular compounds, which negatively affect the depth of processing. Among these compounds, newly formed asphaltenes which, like native oil asphaltenes, are intermediates in coke formation [86, 87].

Deasphaltization is used to provide higher conversion of petroleum hydrocarbons in visbreaking process. However, deasphaltization value drops against newly formed asphaltenes in visbreaking products. In addition, formation of new asphaltenes is found in hydrotreating processes [88], which indicates formation of asphaltenes even in the absence of hydrogen depletion. The following part of the review presents the role of heavy hydrocarbon oils in neoplasm of high molecular compounds.

In the work [83] change of deasphalted heavy vacuum residue composition during thermal cracking in the presence of nitrogen is reflected. The study was carried out using a batch reactor at the temperature of 430°C and pressure of 13.5

MPa. The thermal cracking products were separated into gas, soluble and toluene insoluble compounds, then the soluble components were examined by SARA analysis, which implies separation into saturated and aromatic compounds, resins and asphaltenes.

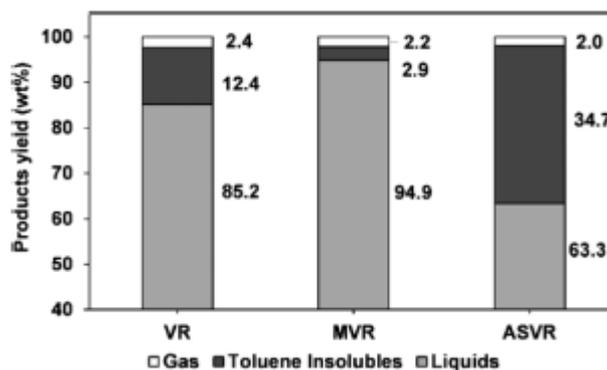


Figure 1. Distribution of product yield resulting from thermal cracking (left), MVR-thermolysed maltenes

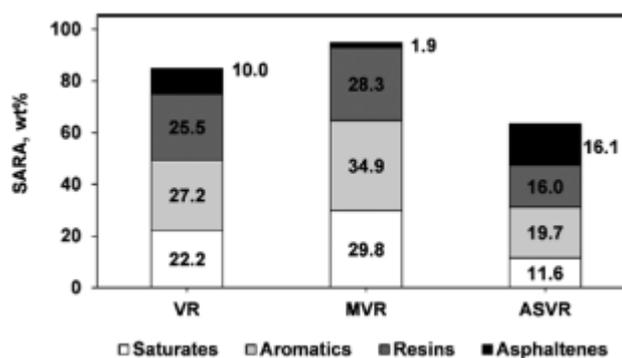


Figure 2. Results of SARA-analysis of thermolysed maltenes (MVR) [83]

Initial content of saturated aromatic hydrocarbons and resins in deasphalted heavy oil residue was 18.8%, 45.3%, 35.9% by mass, respectively. Thermolysis of maltenes has resulted in formation of gas, toluene insoluble compounds and a so-called "liquid" part which contains toluene soluble substances. SARA-analysis was carried out with the last mentioned compounds. This analysis showed formation of asphaltenes. In addition, the content of saturated hydrocarbons increased, in turn, the content of aromatic hydrocarbons and resins decreased. The conversion of maltenes to asphaltenes in thermal cracking reactions is due to the synthesis of aromatic rings with alkyl chains by free radical mechanism. It has also been shown

that most of heteroatoms and metals that were contained in maltenes resulted in thermolysis in toluene insoluble components of thermolyzate.

In the research work [84], influence that resins and oils can exert on each other during thermal transformation is studied. Oils and model mixture containing 82% oils and 18% resins were heat treated under the same conditions. The process temperature was 450°C. The reaction time was 2 hours. These conditions were found to be optimal according to the research work [85]. Cracking resulted in the formation of products in gaseous, liquid and solid aggregate states according to which the material balance was assessed.

Availability of high molecular compounds in cracking products is explained by thermal transformations in radical-chain mechanism that facilitates polycondensation of split hydrocarbon fragments. In turn, this leads to formation of resins, asphaltenes and their conversion into compounds insoluble in polar solvents.

Gaseous products are hydrogen, carbon dioxide and C₁-C₅ hydrocarbons. Among gases of oils thermolysis, methane prevails, and the presence of olefins is noted.

Asphaltenes and resins found in oil thermolysis products were formed by a radical-chain mechanism from cracked hydrocarbon radicals. Among possible reactions, the authors of the article consider cyclization of aliphatic hydrocarbon radicals to form arene fragments and condensation of dealkylated naphthenic and aromatic hydrocarbons. It is noted that resin products of oil thermolysis have lower molecular mass, number of heteroatoms and H/C ratio, and average number of cycles in naphthenoaromatic nucleus is nine. The researchers concluded that resins formed were surrounded by methyl aliphatic substituents. Asphaltenes obtained as a result of thermolysis of oils are larger than both initial asphaltenes and products of thermolysis of resins. They have a larger molecular mass, a smaller H/C ratio, and condensed naphthenoaromatic core consists of 9 naphthenic rings and 13 arene rings.

Thermal cracking has led to a decrease in saturated and polyaromatic hydrocarbons with an increase in mono-, bi-, triaromatic content, which is due to dehydroaromatization of naphthenic hydrocarbons based on high hydrogen content in gaseous products. Decrease in polyaromatic compounds is due to their involvement into formation of resin-asphaltenic compounds. In oil products, there is a marked increase in low molecular n-alkanes compared to the original ones.

Material balance in thermolysis of model mixture of resins and oils is as follows: the yield of solid compounds is lower than in thermo-cracking of oils without resins. The amount of liquid products is close to yield of liquid products of thermolysis oils. The yield of gaseous compounds is comparable to that of the gases in separate oil thermal cracking. There are similarities between compositions of gaseous products of thermolysis of model mixture and oils. During thermal treatment, asphaltenes (1.1%) were formed and quantity of resins increased by 7% with respect to model mixture, which may indicate dominance of polycondensation reactions over resin decay reactions. Introduction of resins has resulted in a decrease in both saturated and aromatic hydrocarbons, which is due to their involvement in formation of asphaltenes and new resins. Formed resins in thermolysis of the mixture show values of molecular weight, heteroatom content, number of carbons in the alkyl chains and number of arene cycles lower with respect to initial resins. Molecular weight of asphaltenes mixture formed in thermolysis is lower than asphaltenes formed in thermolysis of oils. Middle nuclei of asphaltene molecules consist of 11 naphthenic and 9 arene rings.

Researchers [90] consider that there is more than one way of reactions in the process of thermal transformations, by which asphaltenes are formed. They aim to study potential contribution of low molecular hydrocarbons in addition reactions that lead to formation of high molecular compounds. It has been suggested that cracking and/or dehydrogenation reactions produce intermediates that will tend to form large molecules in addition reactions. The subject of the study is deasphalted n-pentane residue of vacuum distillation of oil and indene - aromatic compound

with olefin functional group. Indene is considered to form a radical that is involved in attachment reactions.

The visbreaking reactions were carried out in a batch microreactor. All reactions were carried out at 400°C and 2 MPa in nitrogen gas. Reaction time was 30, 45 and 60 minutes. When analyzed insoluble in n-pentane fraction, formed asphaltenes and coke were not separated.

As a result, it was verified the version that new asphaltenes were formed during thermal conversion in a radical-chain mechanism. The addition of indene increases amount of asphaltenes in thermolysis products.