

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

### БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
<b>Превращения азотосодержащих соединений в процессе гидроочистки вакуумного газойля</b>

УДК 665.644:665.65

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д7В	Шалева Екатерина Андреевна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Кривцов Е.Б.	к.х.н.		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заместитель начальника ЦППН №4 УППН АО «Томская нефть» ВНК	Дериглазов В.В.	-		
Старший научный сотрудник ИХН	Герасимова Н.Н.	к.х.н.		

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Спицына Л.Ю.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

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

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Юрьев Е.М.	к.т.н.		

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОСВОЕНИЯ ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
P1	Применять базовые и специальные, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в профессиональной деятельности
P2	Применять знания в области современных химических технологий для решения производственных задач
P3	Ставить и решать задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии
P4	Разрабатывать <b>новые</b> технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование химической технологии, <b>проектировать объекты химической технологии в контексте предприятия, общества и окружающей среды</b>
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области современных химических технологий
P6	Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, <b>выводить на рынок новые материалы</b> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химико-технологическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.
P7	Демонстрировать знания социальных, этических и культурных аспектов профессиональной деятельности.
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности
P9	Владеть иностранным языком на уровне, позволяющем разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности
P10	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать лидерство в инженерной деятельности и инженерном предпринимательстве, ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.

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

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

УТВЕРЖДАЮ:  
 Руководитель ООП  
 \_\_\_\_\_  
 (Подпись)      \_\_\_\_\_      Юрьев Е.М.  
 (Дата)                                      (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ  
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

<b>бакалаврской работы</b>
----------------------------

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

Студенту:

Группа	ФИО
2Д7В	Шалевой Екатерине Андреевне

Тема работы:

<b>Превращения азотосодержащих соединений в процессе гидроочистки вакуумного газойля</b>
--

Утверждена приказом директора (дата, номер)	02.02.2021 г., № 33-23/с
---	--------------------------

Срок сдачи студентом выполненной работы:	04.06.2021 г.
--	---------------

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<p><b>Исходные данные к работе</b></p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Объектом исследования является азотосодержащие соединения вакуумного газойля и их превращения в процессе гидроочистки.</p>
---	---

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

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

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

Раздел	Консультант
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	Спицына Л.Ю., к.э.н., Доцент ОСГН ШБИП ТПУ
« <b>Социальная ответственность</b> »	Гуляев М.В., старший преподаватель ООД ТПУ

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

Нет

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

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

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ТПУ	Кривцов Е.Б.	к.х.н.		
Заместитель начальника ЦППН №4 УППН АО «Гомская нефть» ВНК	Дериглазов В.В.	-		
Старший научный сотрудник ИХН	Герасимова Н.Н.	к.х.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д7В	Шалева Екатерина Андреевна		

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

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
2Д7В	Шалевой Екатерине Андреевна

<b>Школа</b>	Инженерная школа природных ресурсов	<b>Отделение школы (НОЦ)</b>	Отделение химической инженерии
<b>Уровень образования</b>	Бакалавриат	<b>Направление/специальность</b>	18.03.01. Химическая технология

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

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Бюджет затрат НИ составляет: 1 282 749 рублей
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	Нормы расхода материалов, тарифные ставки заработной платы рабочих, нормы амортизационных отчислений, нормы времени на выполнение операций.
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	В соответствии с налоговым кодексом Российской Федерации. Отчисления во внебюджетные фонды – 27,1 %

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

1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	Определить стоимость затрат на проведение работ по исследованию превращений азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки вакуумного газойля
2. <i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	Определение этапов работ; определение трудоемкости работ; разработка графика Ганта Определение затрат на проектирование (смета затрат)
3. <i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	Разработано конкурентоспособное исследование, отвечающее требованиям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения

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

1. <i>Карта сегментирования рынка услуг</i>
2. <i>Оценочная карта для равнения конкурентных технических решений</i>
3. <i>Матрица SWOT</i>
4. <i>График проведения и бюджет НИ</i>
5. <i>Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ</i>

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

**Задание выдал консультант:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Доцент ОСГН ШБИП ТПУ	Спицына Л.Ю.	К.Э.Н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
2Д7В	Шалева Екатерина Андреевна		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
2Д7В	Шалевой Екатерине Андреевне

<b>Школа</b>	<b>Инженерная школа природных ресурсов</b>	<b>Отделение (НОЦ)</b>	<b>Отделение химической инженерии</b>
<b>Уровень образования</b>	Бакалавриат	<b>Направление/специальность</b>	18.03.01 «Химическая технология»

Тема ВКР:

Превращения азотосодержащих соединений в процессе гидроочистки вакуумного газойля	
<b>Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:</b>	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объектом исследования является азотосодержащие соединения вакуумного газойля и их превращения в процессе гидроочистки. Область применения: предприятия нефтепереработки, научные институты, проектные организации. Экспериментальная часть работы проводилась в лаборатории ОХИ ТПУ(2 корпус, 129 и 134 аудитории) и лаборатории ИХН СО РАН (517 кабинет), которые оборудованы системами отопления, кондиционирования воздуха и естественным и искусственным освещением.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<b>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b>	Рассмотреть специальные правовые нормы трудового законодательства; Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.
<b>2. Производственная безопасность:</b>	Анализ потенциально возможных вредных и опасных факторов проектируемой производственной среды. Разработка мероприятий по снижению воздействия вредных и опасных факторов: – Неудовлетворительный микроклимат; – Повышенный уровень шума; – Недостаточная освещенность рабочей зоны; – Поражение электрическим током; – Пожаровзрывоопасность на объектах; – Неудовлетворительная работа системы вентиляции; – Нервно-психические перегрузки; – Перегрузка зрительного аппарата; – Утечка токсичных и вредных веществ; – выводы на соответствие допустимым условиям труда согласно специальной оценке условий труда.
<b>3. Экологическая безопасность:</b>	– анализ воздействия объекта на атмосферу, гидросферу и литосферу. – решение по обеспечению экологической безопасности.

<p><b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Анализ возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения;</li> <li>– Выбор наиболее типичной ЧС;</li> <li>– Разработка превентивных мер по предупреждению ЧС;</li> <li>– Разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.</li> <li>– Пожаровзрывоопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения)</li> </ul>
---	---

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

**Задание выдал консультант:**

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

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д7В	Шалева Екатерина Андреевна		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 124 с., 10 рис., 35 табл., 39 источников, 7 прил.

Ключевые слова: азотсодержащие соединения; вакуумный газойль; гидроочистка; азоторганические соединения; химические превращения; математическая модель; кинетическая модель.

Объектом исследования являются азотсодержащие соединения исходного и гидроочищенного вакуумного газойля, полученного путем смешения Казахстанской и Западно-Сибирской нефти, и превращения АО в процессе гидроочистки.

Цель работы – на основании изученных методик определения азота, определить содержание в пробах вакуумного газойля азоторганических соединений для качественного и количественного описания, а также исследовать превращения в процессе гидроочистки, и дополнить существующую модель гидроочистки реакциями гидрирования азотистых соединений.

В процессе исследования проводились эксперименты, направленные на установление количественного и структурного состава соединений азота в пробах вакуумного газойля, по которым в результате исследования была составлена кинетическая модель процесса гидроочистки вакуумного газойля.

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

Степень внедрения: находится на стадии исследования.

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

## Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

В выпускной квалификационной работе применены следующие термины с соответствующими определениями:

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

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

*Кинетическая модель* – это функциональная зависимость скорости реакции или скорости превращения веществ от условий ее протекания (концентрации реагентов, температуры, давления и др.)

*Математическая модель* – это математическое представление реальности, один из вариантов модели как системы, исследование которой позволяет получать информацию о некоторой другой системе.

В выпускной квалификационной работе применены следующие сокращения и обозначения:

АО – азотсодержащие основания;

АС – азотсодержащие соединения;

БТФХ – бензотиофенохиолин;

ВГ – вакуумный газойль;

ВСГ – водородсодержащий газ;

ГВГ – гидроочищенный вакуумный газойль;

ГЖХ – газо-жидкостная хроматография;

ГО – гидроочистка;

ДБХ – дибензохиолин;

ИК – инфракрасная спектроскопия;

К-1 – концентрат высокомолекулярных азотистых оснований;

К-2 – концентрат низкомолекулярных азотистых оснований;

ЛВЖ – легковоспламеняющиеся жидкости;  
ММ – молекулярная масса;  
МНБХ – мононафтенобензохинолин;  
НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;  
ПГПН - производства глубокой переработки нефти;  
ПДК – предельно допустимая концентрация;  
ПТ – потенциометрическое титрование;  
САВ - смолисто-асфальтеновые вещества;  
СГА – структурно-групповой анализ;  
ТС – химико-технологическая система;  
УВ – углеводороды;  
ТФХ – тиофенохинолин.

В данной выпускной квалификационной работе используются ссылки на настоящие стандарты:

"Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197-ФЗ.

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

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

ГОСТ Р 52755-2007. Топливо жидкое композитное.

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

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

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

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

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

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

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

ГОСТ 22.0.04-97. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Биолого-социальные чрезвычайные ситуации. Термины и определения.

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

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

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

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

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

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

ИТС 30-2017 «Переработка нефти».

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	15
Раздел 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	18
1.1 Общие представления о вакуумном газойле.....	18
1.2 Теоретические основы процесса гидроочистки.....	21
1.2.1 Технологическая схема процесса гидроочистки вакуумного газойля .....	22
1.2.2 Химизм процесса .....	23
1.2.3 Влияние технологических параметров на процесс .....	26
1.3 Математическая модель процесса гидроочистки .....	28
1.4 Азотсодержащие соединения в нефтях и нефтепродуктах .....	30
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	34
2.1 Объект исследования.....	34
2.2 Выделение и разделение азотсодержащих оснований.....	34
2.2.1 Выделение высокомолекулярных оснований .....	35
2.2.2 Выделение низкомолекулярных оснований.....	36
2.3 Методы исследования образцов.....	37
2.3.1 Элементный анализ.....	37
2.3.2 Функциональный анализ.....	39
2.3.3 Определение средних молекулярных масс .....	41
2.3.4 Определение структурных фрагментов молекул нефтяных оснований методом ИК спектроскопии.....	42
Глава 3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ .....	45
3.1 Характеристика объектов исследования .....	45
3.2 Результаты выделения азотистых оснований .....	47
3.3 Определение содержания азотистых оснований в объектах методом потенциометрического титрования.....	49
3.4 Расчет молекулярной массы концентратов .....	52
3.5 Структурные фрагменты концентратов исходного и гидроочищенного газойлей, определенные с использованием метода ИК спектроскопии .....	53
3.6 Формализованная модель процесса гидроочистки вакуумного газойля	55
Глава 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	59
Глава 5. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	62
5.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения	

научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения .....	62
5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования .....	63
5.1.2 Анализ конкурентных технических решений.....	64
5.1.3 Технология QuaD .....	66
5.1.4 SWOT-анализ .....	67
5.2 Определение возможных альтернатив проведения научных исследований .....	71
5.3 Планирование научно-исследовательских работ .....	72
5.3.1 Структура работ в рамках научного исследования.....	72
5.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ.....	74
5.3.3 Разработка графика проведения научного исследования.....	76
5.3.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ) .....	78
5.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования..	87
Глава 6. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ .....	90
6.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .....	91
6.1.1 Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства.....	91
6.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны .....	93
6.2 Производственная безопасность .....	94
6.2.1 Анализ потенциально возможных и опасных факторов, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований .....	94
6.2.2 Разработка мероприятий по снижению воздействия вредных и опасных факторов .....	95
6.3 Экологическая безопасность.....	101
6.3.1 Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду .....	101
6.3.2 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду ...	101
6.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	103
6.4.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований и обоснование мероприятий по предотвращению ЧС .....	103
6.4.2 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть при проведении исследований и обоснование мероприятий по предотвращению ЧС .....	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	107
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	108
Приложение А .....	113

Приложение Б.....	114
Приложение В.....	118
Приложение Г.....	119
Приложение Д.....	122
Приложение Е.....	123
Приложение Ж.....	124

## ВВЕДЕНИЕ

Запасы нефти легко доступной к добыче и удобной в переработке, истощаются в ускоренном темпе. Все чаще в мировой нефтеперерабатывающей отрасли стали делать упор на переработку нетрадиционного углеводородного сырья. По данным различных исследований мировые запасы нетрадиционного углеводородного сырья на данный момент превышают запасы легких и средних нефтей в несколько раз. Современная ситуация, как в России, так и за рубежом, складывается таким образом, что наиболее актуальными решениями проблемы покрытия постоянно увеличивающегося спроса на товары нефтепромышленной отрасли становятся экстенсивные варианты развития, то есть за счет качества продукции, а не количества. Возможными путями удовлетворения запроса потребителей могут являться: оптимизация качественных показателей производимой продукции, вследствие чего расширится сырьевая база и снизится удельный расход ресурсов, а также увеличение глубины переработки сырья, что приведет к увеличению выхода мазута, а также дистиллятов, получаемых при его вакуумной перегонке, таких как вакуумный газойль.

Известно, что в состав тяжелого нефтяного сырья входит большое количество различных высоко- и низкомолекулярных гетероатомных соединений. Данный аспект затрудняет процессы, связанные с переработкой подобного сырья. Для того чтобы продукты переработки отвечали всем соответствующим требованиям современных стандартов, их необходимо подвергать процессам каталитического облагораживания. В нефтепереработке важно, чтобы полученные продукты не приносили вред оборудованию, как на стадии подготовки, так и в процессе эксплуатации, а также природе, в связи с ужесточением экологических требований.

Наиболее распространённым процессом удаления гетероатомных соединений из нефтяных фракций является процесс гидроочистки.

Гидроочистка удаляет нежелательные компоненты из нефтяных фракций путем селективной реакции этих компонентов с водородом в реакторе. Данная операция применяется с целью снижения содержания органических соединений серы и азотсодержащих гетероциклических компонентов в товарных нефтепродуктах.

Рассматривая влияние азота на качество нефтепродуктов и процесс переработки, можно заметить, что оно носит двойственный характер, хотя превалирует отрицательная роль. При сгорании азотсодержащих соединений в атмосферу попадают различные газы, приносящие вред здоровью человека и окружающей среде. Высокое содержание АС пагубно сказывается на эксплуатационных свойствах производимых топлив. В процессе переработки сырья АС снижают активность катализаторов, вызывают смолообразование и потемнение нефтепродуктов. Азотсодержащие соединения блокируют активные центры катализатора и тем самым препятствуют гидрированию/гидрогенолизу серосодержащих соединений. В связи с этим появляется необходимость ужесточать технологический режим и создавать более устойчивые катализаторы. Однако, несмотря на все отрицательные качества, стоит отметить, что присутствие в составе нефтепродукта АС способствует повышению его стабильности.

Объекты анализа представляет собой негидроочищенный и гидроочищенный вакуумный газойль, отобранные перед поступлением в секцию 100 (С-100) и после этой секции, представляющую собой установку гидроочистки сырья, производства глубокой переработки нефти. Известно, что азотистые соединения, входящие в состав нефтепродукта, подразделяются на две группы: основные и нейтральные. Исследование заключается в определении азотистых оснований.

Актуальность исследования процесса гидроочистки вакуумного газойля заключается в том, что в мире увеличивается доля добычи тяжелого сырья, вследствие чего предприятия, для повышения эффективности производства, увеличивают глубину переработки исходных нефтепродуктов,

получая большее количество высококипящих фракций, содержание АС в которых выше, чем в низкокипящих (может достигать до 1,7 % мас.).

Наиболее эффективным методом оптимизации процессов на сегодняшний день, становится метод математического моделирования. Существующие математические модели дизельного топлива учитывают превращения насыщенных, ароматических, сернистых соединений. При переходе к более тяжелым фракциям, таким как вакуумный газойль, необходимо учитывать в модели также и превращения азотсодержащих соединений.

Целью данной работы является изучение основных методик определения азота, содержащихся в пробах вакуумного газойля для качественного и количественного описания азоторганических соединений, а также их превращения в процессе гидроочистки, и дополнить существующую модель гидроочистки реакциями гидрирования азотистых соединений.

Для получения конечного результата были поставлены следующие задачи:

1. Описать пробу вакуумного газойля по основным физико-химическим свойствам.
2. Изучить методы анализа нефтяных фракций на содержание азотистых соединений и выбрать наиболее подходящий метод.
3. Определить содержание общего азота, а также высоко- и низкомолекулярных соединений азота в пробе.
4. Исследовать влияние процесса гидроочистки на азотсодержащие соединения в составе пробы и, проанализировав полученные данные, сделать предположение о ходе протекающих реакций.
5. Дополнить существующую модель гидроочистки реакциями превращения азотсодержащих соединений.

## Раздел 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 1.1 Общие представления о вакуумном газойле

Вакуумный газойль – это продукт перегонки нефти, получаемый в процессе вакуумной дистилляции атмосферного остатка или, по-другому, мазута, который представляет собой ценный газойлевый дистиллят, применяемый в современной промышленности для различных целей [1].

Вакуумный газойль имеет температуру начала кипения 360–400 °С и конца кипения от 520 до 560 °С, что соответствует составу С16-С50. Выход дистиллята, с учетом особенности современной сырьевой базы, в среднем составляет до 20–30 % мас. от исходной нефти. Внешний вид и текучесть продукта зависит от ряда факторов. Так, при комнатной температуре, негидроочищенный ВГ вязкий и имеет коричневый цвет с зеленоватым оттенком, тогда как гидроочищенный светлее и вместо зеленого оттенка преобладает голубой. Известно, что ВГ обладает слабовыраженным токсическим и канцерогенным воздействием, вследствие чего можно сделать вывод о малой опасности продукта [2].

Для получения более узких фракций с различными эксплуатационными свойствами после процесса гидроочистки производят каталитическое разложение (крекинг) вакуумного газойля, продуктами которого являются легкий газойль с пределами выкипания 200–360 °С и тяжелый газойль (360–500 °С). Низкокипящую легкую фракцию используют как добавку к дизельному топливу, а тяжелую высококипящую – в качестве компонента котельного топлива [3]. Использование тяжелого газойля в качестве компонента дизельного топлива крайне нежелательно, в связи с тем, что данная фракция не обладает высокой стабильностью.

Для характеристики продукции, получаемой в ходе переработки сырья, необходимо учитывать основные показатели, основанные на физико-химических свойствах исследуемых образцов, с целью проверки их на

соответствие стандартам качества, таким как: температуры дистилляции, вещественный и элементный состав продуктов, плотность, вязкость, коксуемость по Конрадсону, и т.п. ВГ имеет следующие физико-химические характеристики:

Таблица 1.1 – Основные физико-химические показатели ВГ [4]

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

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

При использовании аналитического оборудования исследовательских лабораторий, получить подробную информацию о составе ВГ не представляется возможным, так как данная фракция состоит из большого количества различных углеводородов и соединений серы, азота и кислорода, в совокупности представляющих сложнейшую для определения смесь [5]. Однако, существуют более чувствительные методики, осуществляющиеся с помощью современного технического оснащения, позволяющие детально определить состав вакуумного газойля. Необходимо использовать методы анализа, обладающие высоким разрешением, такие как многомерная хроматография или масс-спектропии с ионизацией полем. В таблице 1.2 представлен типичный состав ВГ.

Таблица 1.2 – Типичный состав вакуумного газойля [5]

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

Исходя из данных, представленных в [5] и отраженных в таблице 1.2, можно сказать, что фракция вакуумного газойля должна содержать минимальное количество смолисто-асфальтеновых веществ, а также металлов, особенно это касается никеля и ванадия. Данные металлы находятся в нефти в виде комплексов с порфиринами и непорфиринами, концентрируются главным образом в асфальтенах и пагубным образом влияют на срок службы катализаторов.

Сравнивая массовое содержание соединений нефти по групповому углеводородному составу в соответствии с таблицей 1.2, видно, что ВГ в меньшей степени содержит углеводороды ряда алканов, иногда для некоторых разновидностей нефтей характерно почти полное их отсутствие в высококипящих фракциях. Доля нафтеновых углеводородов растет по мере утяжеления фракции. Аналогично увеличивается и доля ароматических углеводородов.

Как было сказано ранее, в вакуумном газойле, как в высококипящей фракции нефти, содержание гетероциклических соединений выше, чем в низкокипящих. Чем тяжелее нефтяная фракция, тем больше гетероатомов она содержит. Если говорить о содержащихся в пробе ВГ сернистых соединениях, то в первую очередь атомы серы входят в такие структуры как алкилпроизводные дибензотиофена или бензонафтофена. К данному

выводу пришли авторы работы [6] при проведении газохроматических исследований с использованием сероселективного детектора. В другой работе [7] была представлена информация о том, что среди сернистых структур в ВГ преобладают тиофены и соединения тиофенового типа, нередко содержащие более одного гетероатома в структуре, в отличие от соединений сульфидного типа.

Что касается структур, содержащих азот, то для вакуумного газойля эти соединения представлены в первую очередь производными бензохинолина, хинолина, пиридина, проявляющие сильные основные свойства, амидами (соединения слабоосновного характера), индолами и карбазолами (нейтральными соединениями), а также различными полициклическими структурами, содержащими больше одного атома азота. Согласно данным, представленным в работе [8], основными АС вакуумного газойля можно считать основные пиридины и нейтральные пирролы.

Кислород также встречается в соединениях газойлей и может быть представлен карбоновыми кислотами, фенолами, сульфоксидами и другими.

## **1.2 Теоретические основы процесса гидроочистки**

Процессы каталитического гидрооблагораживания все больше и больше занимают нишу в нефтеподготавливающей промышленности. Одним из таких процессов является гидроочистка нефтепродуктов.

Процесс гидроочистки основан на превращении (чаще всего гидрировании) нефтяного сырья в среде водородсодержащего газа при высоком давлении. Основными параметрами процесса является температурный режим (325 – 455 °С), давление (3 – 7 МПа), соотношение водород:сырье (в зависимости от ненасыщенности углеводородов), кратность циркуляции ВСГ (200-600 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>), массовый расход сырья и так далее [9]. Чаще всего в реакторах гидроочистки применяются никель-молибденовые катализаторы. Типовой состав катализатора представлен следующим

соотношением: Со и/или Ni 2,5-5,5; Мо и/ или W 8,0-20,0 % мас. Помимо металлов в состав катализатора входит носитель, представляющий собой пористую структуру, чаще всего используют  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10].

Необходимость проведения данного процесса для продуктов вакуумной дистилляции заключается в том, что зачастую при переработке, перевозке или хранении не облагороженного сырья в атмосферу выбрасываются продукты окисления гетероатомных соединений, представленных кислотными оксидами азота и серы, что приводит к губящим последствиям для окружающей среды. Насколько полно пройдет процесс зависит в первую очередь от того, какое исходное сырье применяется [11], а также от того, какое целевое содержание гетероатомов требуется в продукте гидроочистки.

Еще одним несомненным плюсом гидроочистки то, что она позволяет понизить коррозионную активность топлив и склонность к выпадению осадка, вследствие чего растет срок эксплуатации оборудования, как у промышленного производителя, так и потребителя.

Помимо всего прочего, улучшаются и физико-химические характеристики продуктов: улучшается цвет и запах нефтепродуктов (сернистые соединения имеют специфичный неприятный запах), снижается коксуемость, кислотность и содержание серы в нефтяных маслах.

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

Информация о проведении процесса была взята из ИТС 30-2017 «Переработка нефти». Вакуумный газойль (сырье) подается сырьевым насосом 8 на смешение с водородсодержащим газом. Смесь газа и сырья нагревается в межтрубном пространстве теплообменников 13 и 14 и в печи 1 до температуры 360 – 380 °С, далее поступает в реактор гидроочистки 2, где

происходит разложение серо-, азот- и кислородсодержащих соединений, а также гидрирование непредельных и отчасти ароматических углеводородов.

Смесь водородсодержащего газа и продуктов гидрирования с низа реактора 2 поступает в сепаратор высокого давления 3, где циркулирующий газ отделяется от жидкого гидроочищенного продукта. Уходящий из сепаратора 3 водородсодержащий газ охлаждается в теплообменнике 13, аппарате воздушного охлаждения 11, холодильнике 16 и направляется в сепаратор низкого давления 5 и далее – в секцию очистки от сероводорода 7, где сероводород поглощается раствором моноэтаноламина. Очищенный газ поступает на прием компрессора и возвращается в систему циркуляции водорода. Сероводород выводится с установки на производство серы и серной кислоты. С целью окончательной стабилизации гидрогенизат под собственным давлением через блок теплообменников направляется в стабилизационную колонну 4.

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

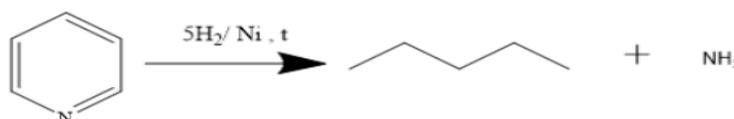
Технологическая схема процесса представлена в приложении А.

## 1.2.2 Химизм процесса

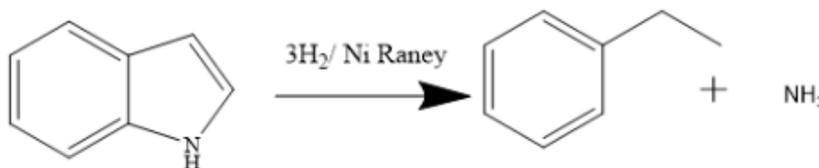
Основную цель, которую преследуют при подборе катализаторов – это выбрать тот, который будет обладать наибольшей селективностью к целевым реакциям. В процессе гидроочистки такими реакциями являются в первую очередь гидрирование, дусульфирование, деазотирование, деоксидирование и гидрогенолиз [12]. Так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

Основные химические реакции, протекающие в присутствии катализаторов гидроочистки нефтяных фракций, представлены ниже. Азотсодержащие соединения, имеющиеся в нефтепродукте, подвергаются в процессе гидроочистки следующим реакциям [12]:

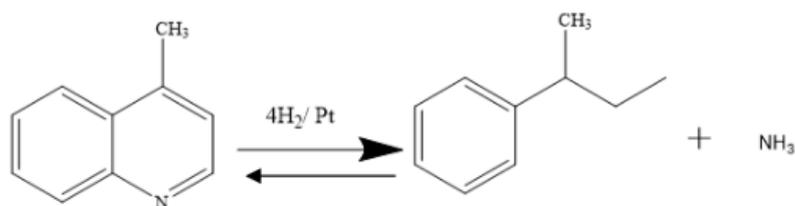
1. Моноароматические углеводороды с положением атома азота в кольце гидрируются до парафинов и аммиака



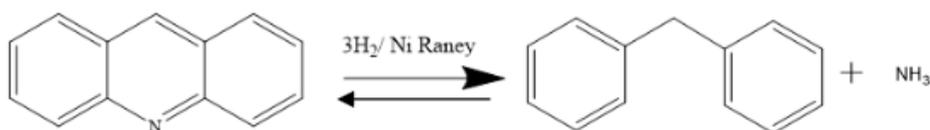
2. Диароматические углеводороды с положением атома азота в кольце гидрируются с образованием моноароматических углеводородов и аммиака:



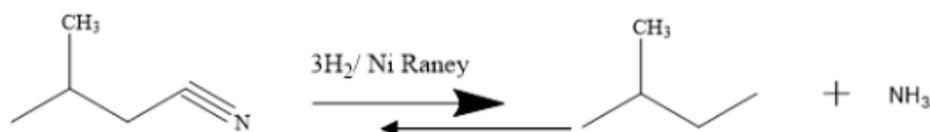
3. Монозамещенные диароматические углеводороды (производные хинолина) с положением атома азота в кольце гидрируются до моноароматических углеводородов и аммиака:



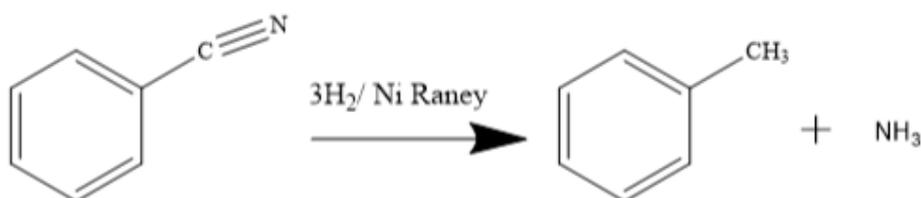
4. Триароматические углеводороды с положением атома азота в кольце гидрируются с образованием диароматических углеводородов и аммиака:



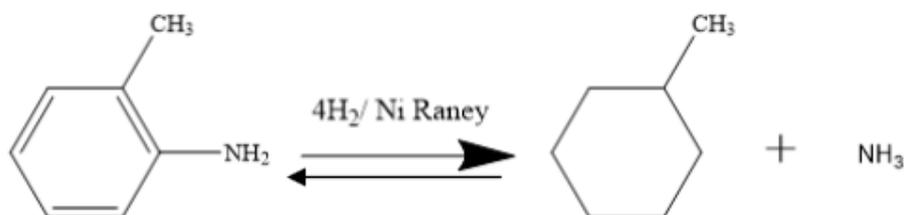
5. Алкилзамещенные нитрилы гидрируются по схеме:



6. Ароматические нитрилы гидрируются до моноароматических углеводородов и аммиака:



7. Ароматические амины гидрируются с образованием циклопарафинов и аммиака:



При гидроочистке азот удаляется с большим трудом в связи с высокой устойчивостью азотсодержащих соединений нефти. Реакции гидрирования сероорганических соединений аналогичны реакциям гидрирования азотсодержащих соединений.

### 1.2.3 Влияние технологических параметров на процесс

К основным рабочим параметрам относятся: температура, парциальное давление водорода, удельная скорость подачи сырья. Увеличение температуры и парциального давления водорода влечет за собой повышение глубины удаления серы и азота и расхода водорода. Увеличение давления также повышает насыщение водородом и уменьшает коксообразование. При росте удельной скорости подачи сырья снижаются глубина превращения и расход водорода и уменьшается коксообразование. Хотя повышение температуры улучшает удаление серы и азота, ввиду повышенного коксообразования следует избегать чрезмерных температур.

Рассмотрим подробнее основные факторы, влияющие на процесс [13]:

**Сырье.** В сырье, поступающем на установку гидроочистки, содержание влаги не должно превышать 0,02 – 0,03 % мас., так как оно влияет на прочность катализатора, усиливает интенсивность коррозии. Сырье не должно содержать механических примесей, так как, попадая в реактор, они скапливаются на катализаторе, снижая тем самым эффективность его работы. Во избежание поликонденсации непредельных и кислородных соединений, содержащихся в сырье, за счет контакта последнего с кислородом воздуха, снабжение установок гидроочистки сырьем следует организовывать по схеме прямого питания или хранить его в промежуточных сырьевых парках в резервуарах под «подушкой» инертного газа. Контакт сырья с кислородом воздуха может привести к образованию отложений в системе реакторного блока (теплообменниках, компрессорах, реакторах).

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

падение активности катализатора.

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

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

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

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

**Расход водорода.** Водород при гидроочистке расходуется на гидрирование, растворение и отдув. Расход водорода на гидрирование

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

### **1.3 Математическая модель процесса гидроочистки**

Задача построения математической модели может решаться благодаря учету данных, полученных с установок, а также опыту, который учитывает те или иные закономерности процессов. Часто для моделирования химического процесса используются программные пакеты, которые позволяют смоделировать процесс и его технологическое оснащение. Как правило, наиболее распространены зарубежные программы среды HYSYS, AspenPlus, CHEMCAD, можно так же отметить российскую программу GIBBS [15].

Для того, чтобы математическая модель описывала реальную систему и прогнозировала приблизительные значения требуемых параметров, необходимо, чтобы средство моделирования обладало рядом функциональных возможностей, способных обеспечить адекватность модели. Для моделирования химико-технологических процессов существует перечень наиболее важных и часто применяемых элементов ХТС, таких как: сепарация, теплообмен, дистилляция, абсорбирование, дросселирование, отбор боковых погонов, однократное испарение и конденсация и другие [16]. Благодаря широкому спектру моделирующих средств повышается возможность описания сложных химико-технологических процессов, а, следовательно, такие программы позволяют решать сложные задачи первичной переработки нефти и нефтепродуктов.

Большинство задач дистилляции применительно к процессам

переработки природного газа и конденсата, имеющимся на действующих производствах, с помощью рассматриваемых пакетов решаются успешно и с высокой скоростью.

Помимо технологических параметров с помощью моделирующих систем есть возможность учитывать химическую составляющую процесса, что, несомненно, расширяет сферу применимости математического моделирования. Такими средствами выступают реакторы, многопоточные теплообменники и другие.

Часто, помимо составления технологических схем, подобные моделирующие средства имеют систему, в которой есть возможность написания кода для моделей пользователя. Как правило, это сделать несложно, так как системы используют простой макроязык. Но с использованием этих программ нельзя учесть полностью всю реакционную способность поступающего в процесс сырья и это является одним из недостатков такого подхода к моделированию. При использовании компьютерных моделирующих систем, которые строятся в основном на физико-химической основе, этого момента можно избежать и учитывать изменение состава сырья. Как правило, за основу такой системы используется предварительно составленная кинетическая модель.

Существует несколько методов для описания процессов глубокой переработки нефти при помощи математического моделирования. Основные две стратегии упрощения математического описания включают [16]:

1. Метод дискретной группировки;
2. Метод кинетики единичного события.

Процессы гидроочистки в основном осуществляются в стационарном слое катализатора под давлением водорода. Катализатор, находящийся в реакторе, активирует реакцию гидрогенолиза C-S связей и способствует удалению серы из жидких углеводородов в виде сероводорода, который в последствии абсорбируется соединениями основного характера. Необходимость глубокой очистки от серы

вынуждает проводить процесс гидроочистки в жестких условиях, так что он обычно затрагивает также гидрогенолиз С–С связей. Таким образом, следует учитывать и реакции гидрокрекинга при моделировании процессов гидроочистки.

Процессы гидроочистки описываются аналогично процессам гидрокрекинга, дополненными реакциями сероорганических и азотсодержащих соединений. Характеристика нефтяной фракции на основе закона распределения ее компонентов по температуре кипения, числу атомов углерода или молекулярной массе является удобной при моделировании процессов нефтепереработки. В таком случае, параметры закона распределения характеризуют сырье, а не фракционный состав. При обработке результатов этого процесса, осуществленного в различных условиях, найдено, что закон нормального распределения позволяет охарактеризовать распределение продуктов по числу атомов углерода. При этом соотношение продуктов определялось с ошибкой, не превышающей 4%, что меньше ошибки эксперимента.

#### **1.4 Азотсодержащие соединения в нефтях и нефтепродуктах**

Азот в виде органических соединений входит в состав практически всех нефтей и по распространенности занимает 2(3) место среди гетероэлементов нефти. Содержание азота в нефтях Западной Сибири составляет 0,1 – 0,4 % мас [17]. Известны нефти, почти не содержащие азоторганических соединений или наоборот, богатые ими (1,5%, очень редко – более 1,5%). С увеличением глубины залегания нефти количество азота обычно уменьшается, что коррелирует с возрастом и глубиной катагенной превращенности нефти.

В молодых нефтях уменьшение содержания АС наблюдается лишь на значительных глубинах, в условиях повешенных температур и давлений [18].

Преобладающее количество нефтяного азота (60-90%) содержится обычно в смолах. С асфальтенами может быть связано 2-22 % общего азота [19]. В составе нефтяных АС различают три главных типа соединений [20], проявляющих основные (производные пиридина), слабоосновные (циклические амиды ароматических  $\alpha$ -аминокислот [21] и имиды) и нейтральные (производные пиррола) свойства. В отдельную группу выделяют порфирины [22]. Ввиду сложного матричного состава нефтепродуктов, идентификация N-содержащих соединений, присутствующих в низких концентрациях представляет собой сложную аналитическую задачу [23]. Структура данных соединений представлена на рисунках 1.2 – 1.4. На долю АО приходится до 50 % АС нефтей.

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

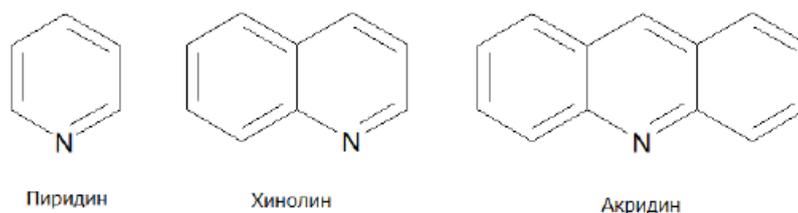


Рисунок 1.2 – Азоторганические основания

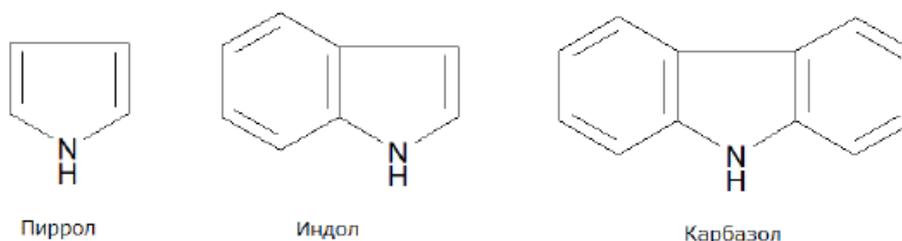


Рисунок 1.3 – Нейтральные азоторганические соединения

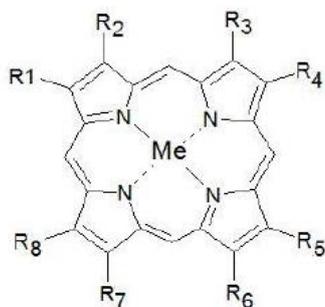


Рисунок 1.4 – Порфириновый комплекс

В зависимости от того, какую температуру выкипания имеет фракция, АС могут иметь широкое молекулярно-массовое распределение. Чем легче фракция, тем меньше в ней содержится подобных структур. Большинство АС концентрируются в тяжелых нефтяных дистиллятах.

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

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

В маслах содержание общего азота в 2-4 раза меньше (0,01-0,08 % мас.) чем, в нефти, а доля основного азота не превышает 4 – 31 % от общего [24].

Нефтяные АО разделяют на высокомолекулярные и низкомолекулярные соединения. Высокомолекулярные АО входят в состав САВ и при разгонке нефти концентрируются в высококипящих фракциях. Они могут составлять до 90 % от суммы основных азотистых компонентов нефтей [25]. Тяжелые нефтяные фракции являются резервом углубления переработки и повышения степени квалифицированного использования нефтяного сырья. Однако на сегодняшний день нет четкого представления о структуре высокомолекулярных АО, определяющей их поведение в термических и термокatalитических процессах нефтепереработки [26]. Содержание в нефтях низкомолекулярных оснований сравнительно невелико,

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

На данный момент в нефти и нефтепродуктах идентифицировано около 200 структур индивидуальных АО, которые в основном представлены пиридином, хинолином и их алкил-, нафтено- и бензопроизводными [18]. Содержание алкилпроизводных как правило уменьшается с увеличением температуры кипения фракций, содержание бензпроизводных – увеличивается. В составе нефтяных остаточных фракций преобладают полициклоароматические АО [28].

## Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Объект исследования

Объекты анализа представляет собой негидроочищенный и гидроочищенный вакуумный газойль (исходный ВГ и ГВГ), полученные из смеси Казахстанской и Западно-Сибирской нефти, отобранные перед поступлением в секцию гидроочистки производства глубокой переработки нефти и после нее, соответственно.

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

### 2.2 Выделение и разделение азотсодержащих оснований

Нефтепродукты обладают сложным строением. Из-за большого разнообразия свойств АС выделить их полностью очень трудно. Задачи, которые ставятся при исследовании АС:

- 1) Полное выделение;
- 2) Сохранение их нативных свойств;
- 3) Дифференцирование по химическим типам и ММ;
- 4) Доступность и простота аппаратного оформления;
- 5) Небольшое время и материальные затраты.

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

Дифференцированное выделение АО из смол проводили по схеме,

включающей осаждение высокомолекулярных оснований сухим газообразным хлористым водородом (К-1) и экстракцию низкомолекулярных оснований уксуснокислым раствором серной кислоты (К-2) [29].

### 2.2.1 Выделение высокомолекулярных оснований

Газообразный HCl получали путем равномерного дозирования 49 г концентрированной серной кислоты к 53 г сухого хлористого аммония. Поток газообразного HCl барботировали через образец ( $\approx 100$  г), разбавленные в 3-4 раза гексаном в течение 40–60 мин при комнатной температуре и при перемешивании на магнитной мешалке (Рисунок 2.1).

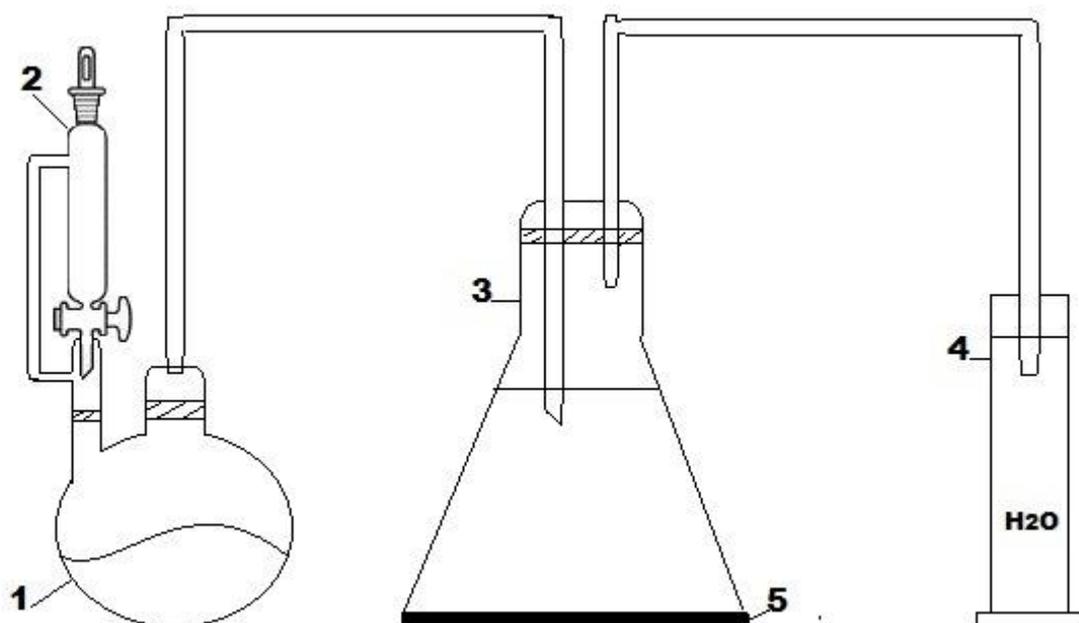


Рисунок 2.1 – Установка для выделения азотистых соединений:

1 – колба с хлоридом аммония для получения газообразного HCl; 2 – делительная воронка для дозирования серной кислоты; 3 – коническая колба для нефтяного сырья; 4 – емкость для поглощения избыточного HCl; 5 – магнитная мешалка

Образовавшийся на стенках колбы черный осадок отделяли от жидкой фазы фильтрованием, промывали гексаном от рафината. Сухой осадок растворяли в 50 мл хлороформа и разлагали с 50 см<sup>3</sup> 10%-ного водного

раствора КОН при кипячении в колбе с обратным холодильником в течение 0,5 ч. Органический раствор регенерированных АО отделяли, промывали водой до pH 7, сушили над безводным сульфатом натрия и отгоняли растворитель. Концентрат высокомолекулярных АО К-1 сушили до постоянной массы.

Концентрат высокомолекулярных АО К-1, представляющий сложную смесь соединений, разделяли методом горячей экстракции в аппарате Сокслета. Вначале вымывали растворимые в гексане соединения, затем оставшиеся компоненты растворяли в хлороформе. Растворители отгоняли, концентраты сушили до постоянной массы. В результате получали гексанорастворимые и гексанонерастворимые соединения.

Полученные концентраты и продукты их разделения были охарактеризованы комплексом аналитических методов, включающим анализ элементного и функционального состава, измерение молекулярных масс, ИК-спектроскопию и структурно-групповой анализ (СГА). Для этого привлекали оборудование центра коллективного пользования Томского научного центра СО РАН.

Преимущества метода заключаются в малых временных затратах, сравнительно мягких условиях проведения процесса, малым (экономным) расходом реагентов, а также получением АО практически без изменения их исходного состава. Благодаря этому методу достигается высокая эффективность и селективность выделения АО из нефтей и нефтяных фракций.

### **2.2.2 Выделение низкомолекулярных оснований**

Для экстракции готовили водно-уксуснокислый раствор серной кислоты с соотношением  $H_2SO_4:CH_3COOH:H_2O$ , равным 25:60:15 % мас. К гексановому раствору рафината мальтенов или смол, освобожденному от К-

1, добавляли экстрагент в количестве 40-50 % от массы нефтяного образца и перемешивали смесь в течение 1,0 ч при комнатной температуре. Затем реакционную смесь разделяли на кислотный слой (экстракт) и органический. Экстракт нейтрализовали 10%-ным водным раствором КОН до pH=7. Регенерированные АО экстрагировали хлороформом, промывали водой, сушили над безводным сульфатом натрия и отгоняли растворитель. Концентрат низкомолекулярных оснований К-2 сушили до постоянной массы.

### **2.3 Методы исследования образцов**

Для характеристики образцов и концентратов обычно используют комплекс методов, включающий анализ элементного состава, общий функциональный анализ, определение средних ММ, ИК спектроскопию, СГА.

#### **2.3.1 Элементный анализ**

В мировой практике существует большое количество различных способов получения элементного состава нефтепродуктов. Для определения содержания общего азота ( $N_{\text{общ}}$ ) существуют метод Дюма, Кьельдаля и метод Покровского. Дадим краткую характеристику каждому методу.

Метод Дюма основан на окислении образца твердым окислителем (окись меди II) в токе углекислого газа [30]. Образовавшиеся в процессе окисления окислы азота восстанавливают медью до азота, который улавливают после поглощения углекислого газа, и по его объему определяют количество азота в нефтепродукте.

По Кьельдалю [31] образец окисляют концентрированной серной кислотой, затем из образующегося сульфата аммония азот выделяют при обработке щелочью в виде аммиака, который улавливают титрованным

раствором кислоты.

Метод Покровского [32] определения содержания азота основан на окислительной деструкции (сжигании  $T = 900 - 1000$  °С) органических веществ в слое термически устойчивого окислителя окиси никеля, что обеспечивает количественное превращение азота в элементный. Азот определяют на ГЖХ хроматографе. Абсолютная погрешность составляет 0,1 %. Чувствительность метода  $1 \times 10^{-6}$  г азота.

Однако, в условиях проведения исследовательской работы был использован иной метод определения. Массовое содержание элементов (С, Н, S, N) определяли с помощью автоматического элементного CHNS-анализатора «Vario EL Cube». Абсолютная погрешность анализа для каждого определяемого элемента не превышала  $\pm 0,1\%$ . Содержание O – рассчитывали по разности между 100% и содержанием элементов С, Н, N, S.

Современные технологии позволяют определять различные качественные и количественные показатели с помощью автоматических анализаторов. Элементный анализ не стал исключением. По сравнению с методиками, представленными выше, определение элементного состава с помощью «CHN» или «CHNS» (в зависимости от определяемых в составе элементов), занимает меньше времени и сил, дает результаты, мало зависящие от человеческого фактора. А беря в учет то, что элементный анализ представляет собой важный информативный и универсальный для нефтяных продуктов метод исследования количественных показателей, его упрощение несомненно большая возможность для химических исследований.

Применение такого анализатора возможно для веществ практически любого агрегатного состояния. Одновременное определение содержания нескольких элементов в составе нефтепродукта также делает этот метод более практичным, чем отдельные анализы. Однако, если вещество легколетучее или гигроскопичное, то данный анализатор для такой цели не подходит. Также, несомненным плюсом будет то, что для анализа нужно небольшое количество вещества, особенно по сравнению с другими

методиками.

Помимо перечисленных положительных сторон «CHN» анализатора, данный метод исследования имеет ряд особенностей:

- возможность определить содержание нескольких элементов одновременно, без затраты дополнительного времени и материалов;
- высокая точность и сходимости результатов измерения;
- работа анализатора производится при достаточно высокотемпературном режиме;
- может определить содержание элементов, которых в составе исходного продукта малое количество;
- работа с анализатором не требует специального обучения и достаточно проста.

### **2.3.2 Функциональный анализ**

Проводят потенциометрическим титрованием непосредственно образцов нефтей и нефтяных фракций, с помощью потенциометра рН-673 и пары электродов: измерительного – платинового и электрода сравнения – хлорсеребряного, заполненного насыщенным раствором перхлората лития в уксусном ангидриде [33]. В качестве титранта применяли диоксановый раствор хлорной кислоты. Концентрацию титранта определяли по титрованию модельного основания – хинолина с известной концентрацией  $N_{\text{осн}}$ . Средой для титрования служила смесь толуола и уксусного ангидрида.

Преимущество: большая точность и воспроизводимость, высокая чувствительность метода.

#### **Методика проведения анализа:**

Готовили раствор хлорной кислоты в диоксане с концентрацией 0,01 – 0,05 N. Уточняли концентрацию  $\text{HClO}_4$  путем титрования хинолина. Для приготовления раствора модельного основания брали навеску хинолина (0,05

г, с точностью 0,0001 г) в мерной колбе на 25 мл, добавляли толуол до метки, рассчитывали концентрацию соединения (масса модельного соединения / объем колбы, г/мл).

Аликвот (1 мл) приготовленного раствора хинолина в стаканчике для титрования разбавляли 5 мл толуола и 20 мл уксусного ангидрида. Использование смеси толуол–уксусный ангидрид обеспечивает растворимость нефтяных образцов, электропроводность анализируемых растворов, диссоциацию соединений. Кроме того уксусный ангидрид позволяет дифференцированно титровать соединения различной степени основности (сильно- и слабоосновные).

В раствор помещали электромагнитную мешалку, электроды, включали перемешивание.

Раствор хлорной кислоты из бюретки добавляли по 0,1 мл и через 60 с после добавки каждой порции кислоты отмечали показания прибора.

По полученным значениям строили график зависимости значений потенциала (mV) от объема титранта (мл). По графику находили точку эквивалентности (полунейтрализации).

Рассчитывали «приведенную» концентрацию кислоты по хинолину по формуле (2.1):

$$K_{HClO_4} = \frac{10,85 * m_{хин.}}{V_{HClO_4}}, \quad (2.1)$$

где  $K_{HClO_4}$  – «приведенная» концентрация используется для расчета % мас. азота и соответствует  $[N_{HClO_4} * 14 * 100 / 1000]$ ;

10,85 – содержание  $N_{осн}$  в хинолине  $(14/129 * 100)$ , % мас.;

$m_{хин.}$  – навеска хинолина, г в 1 мл;

$V_{HClO_4}$  – объем титранта в точке полунейтрализации, мл.

Определение содержания основного азота в нефтяных образцах проводили аналогично модельному соединению. Использовали навески: 0,5 г нефти или 0,02–0,05 г компонентов и концентратов АО (с точностью 0,0001 г). За точки эквивалентности брали потенциалы полунейтрализации

оснований и рассчитывали содержание АО в образцах по формуле (2.2):

$$N_{\text{осн.}} = \frac{K_{\text{HClO}_4} \cdot V_{\text{HClO}_4}}{m}, \quad (2.2)$$

где  $N_{\text{осн.}}$  – концентрация основного азота, % мас.;

$m$  – навеска анализируемого образца, г.

Титрование каждого образца проводили по два – три раза до сходства.

Метод потенциометрического титрования в неводных средах имеет следующие преимущества:

- высокая чувствительность (до 10<sup>-5</sup> %) (АО можно определить непосредственно в нефти);
- точность (0,001 ÷ 0,003 %);
- хорошая воспроизводимость.

### 2.3.3 Определение средних молекулярных масс

Средняя ММ смесей химических соединений аддитивно складывается из молекулярных масс отдельных компонентов. Метод криоскопии в бензоле основан на измерении и сравнении температур застывания чистого бензола и бензольного раствора анализируемого образца. Различие в их значениях связано с концентрацией и ММ анализируемого образца [34].

Для расчета молекулярной массы пробы по формуле (2.3):

$$M = K \cdot \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{G_1}{G_2} \cdot 1000, \quad (2.3)$$

где  $M$  – молекулярная масса пробы, г/моль;

$K$  – табличное значение криоскопической постоянной растворителя, °С·г/моль;

$\Delta T$  – депрессия температуры, °С;

$G_1$  – масса пробы, г;

$G_2$  – масса растворителя, г.

Измерения проводят на установке крион-1 (Рисунок 2.2). Бензол

высокой частоты получают дробной кристаллизацией из этанола с последующей перегонкой. Готовят растворы различных концентраций от 0,2 до 1 % мас. Для каждого исследуемого раствора определяют температуру застывания точно так же, как и температуру застывания чистого растворителя.

Результатом определения является среднее из двух полученных значений молекулярной массы. Для светлых нефтепродуктов между двумя параллельными определениями допускается расхождение  $\pm 1,5$  %, для масел и других высокомолекулярных соединений - до  $\pm 3$  %.



Рисунок 2.2 – Установка КРИОН-1

#### **2.3.4 Определение структурных фрагментов молекул нефтяных оснований методом ИК спектроскопии**

Методом ИК спектроскопии анализировали структурные фрагменты полученных концентратов. ИК спектры регистрировали на FT-IR спектрометре «Nicolet 5700» в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ . Образцы растворяли в  $\text{CCl}_4$ , наносили на пластинки из KBr, полученные пленки высушивали.

Для установления структурных характеристик изучаемых образцов идентифицировали следующие полосы поглощения [35]:

1. 3450-3200  $\text{cm}^{-1}$  – колебания ОН группы кислот;
2. 3500-3400  $\text{cm}^{-1}$  – колебания NH<sub>2</sub> группы амидов;
3. 2926-2850  $\text{cm}^{-1}$  – колебания СН группы насыщенных фрагментов;
4. 1720-1690  $\text{cm}^{-1}$  – колебания С=О связи карбонильной группы кислот;
5. 1650-1640  $\text{cm}^{-1}$  – колебания С=О связи амидов;
6. 1620–1597  $\text{cm}^{-1}$  – колебания ароматических конденсированных структурных фрагментов;
7. 1470–1460  $\text{cm}^{-1}$ , 1380–1370  $\text{cm}^{-1}$ , 1310–1300  $\text{cm}^{-1}$  – колебания алифатических структурных фрагментов;
8. 1030  $\text{cm}^{-1}$  – колебания сульфоксидной группы;
9. 870–750  $\text{cm}^{-1}$  – колебания СН группы моноциклических, полициклических ароматических структур и их замещенных;
10. 725–720  $\text{cm}^{-1}$  – колебания СН<sub>2</sub> группы длинных парафиновых цепочек (более 4 атомов С).

Метод ИК-спектроскопии имеет ряд положительных сторон, делающий этот анализ эффективным для использования в исследовательских работах. Одним из самых важных является то, что данный метод применим практически к любым органическим соединениям. Для исследований же важно, что во время снятия ИК-спектров существует целый ряд полос поглощения, способных качественно и количественно охарактеризовать индивидуальный состав веществ, который в свою очередь может раскрыть общие химические свойства.

Обращая внимание на спектр, можно отметить, что все пики обладают собственной полосой поглощения и их легко отличить друг от друга, даже если сами связи имеют схожее строение. Глядя на изображение можно с легкостью интерпретировать полученные результаты, так как значение полос поглощения хорошо изучено и обозначает конкретное колебание связей.

Метод является сравнительно чувствительным, однако, учитывая то, что нефтепродукты представляют собой сложные системы с большим количеством различных связей, то не всегда удастся отследить наличие тех

или иных колебаний.

Также положительной чертой метода является то, что для анализа пробы не требуется большого количества вещества, а само вещество после анализа сохраняется неизменным.

Однако ИК–спектроскопия имеет и свои недостатки. Главным недостатком является то, что невозможно определить структуру молекул непосредственно в сырой нефти. Это связано с тем, что нефти содержат множество различных соединений, характеристические полосы поглощения которых имеют близкие длины волн, что приводит к наложению полос поглощения друг на друга.

### Глава 3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

В рамках данной главы произведем основные расчеты и обсуждения полученных экспериментальных данных об исследуемых образцах. На основании расчетов произведем теоретические предположения о процессах превращения соединений при гидроочистке конкретного объекта.

#### 3.1 Характеристика объектов исследования

Исходный образец ВГ представляет собой вязкую темно-коричневую жидкость с голубоватым оттенком, плотностью [REDACTED]. Как видно из [REDACTED] в составе исходного вакуумного газойля определяется небольшое количество асфальтенов ([REDACTED]) и значительное количество масел ([REDACTED]). Смол в составе содержится [REDACTED]. Также в состав входят значительные количества гетероэлементов.

Таблица 3.1 – Характеристика исходного вакуумного газойля

Показатель	Значение
Вещественный состав, % мас.:	
- масел	[REDACTED]
- смол	[REDACTED]
- асфальтенов	[REDACTED]
Элементный состав, % мас.:	
- углерод	[REDACTED]
- водород	[REDACTED]
- азот	[REDACTED]
- сера	[REDACTED]
- кислород	[REDACTED]
Н/С	[REDACTED]

Гидроочищенный образец обладает более светлым оттенком, однако представляет собой неоднородную гетерогенную систему, включающую белесую пену неизвестного качественного состава. В составе основной массы гидроочищенного вакуумного газойля количество асфальтенов составляет █████ мас. и значительное количество масел (█████ мас.). Смол в составе содержится █████. Количество гетероэлементов, входящих в состав гидрогенизата незначительно уменьшилось (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Характеристика гидроочищенного вакуумного газойля

Показатель	Значение
Вещественный состав, % мас.:	
- масел	█████
- смол	█████
- асфальтенов	█████
Элементный состав, % мас.:	
- углерод	█████
- водород	█████
- азот	█████
- сера	█████
- кислород	█████
H/C	█████

Согласно данным по определению фракционного состава (Таблица 3.3), исходный газойль имеет температуру начала кипения █████. Бензиновая фракция, выкипающая до █████, █████, содержание дизельной фракции (█████) составляет █████ мас., вакуумного газойля (█████) – █████

Гидроочищенный вакуумный газойль имеет температуру начала кипения равную █████ Бензиновая фракция █████ содержание дизельной фракции составляет █████, вакуумного газойля – █████.

Таблица 3.3 – Фракционный состав исходного вакуумного газойля

Образец	Температура выкипания, °С				
	н.к.	10 % об.	50 % об.	90 % об.	к.к.
исходный	■	■	■	■	■
гидроочищенный	■	■	■	■	■

### 3.2 Результаты выделения азотистых оснований

По результатам проведения разделения проб вакуумного газойля составим сводную таблицу 3.4, в которой отразим материальный баланс по массам, полученных путем разделения, объектов, по выходу массовому и по содержанию общего азота.

Таблица 3.4 – Материальный баланс по результатам выделения АО из проб вакуумного газойля

Образец	Объект	Масса объекта, г	Выход, % мас.	Содержание N <sub>общ.</sub> , % мас.
Исходный ВГ	К-1	■	■	■
	К-2	■	■	■
	Рафинат	■	■	■
	Потери	■	■	■
	<b>ИТОГО:</b>	■	■	■
ГВГ	К-1	■	■	■
	К-2	■	■	■
	Рафинат	■	■	■
	Потери	■	■	■
	<b>ИТОГО:</b>	■	■	■

Материальный баланс по  $N_{\text{общ.}}$  для исходного ВГ выглядит следующим образом:

$$m(N_{\text{общ.}})_{\text{исх}} = m(N_{\text{общ.}})_{K-1} + m(N_{\text{общ.}})_{K-2} + m(N_{\text{общ.}})_{\text{раф.}} + m(N_{\text{общ.}})_{\text{потерь}};$$

$$m_{\text{исх.}} \cdot \omega(N_{\text{общ.}})_{\text{исх.}} = m_{K-1} \cdot \omega(N_{\text{общ.}})_{K-1} + m_{K-2} \cdot \omega(N_{\text{общ.}})_{K-2} + m_{\text{раф.}} \cdot \omega(N_{\text{общ.}})_{\text{раф.}} + m_{\text{потери}} \cdot \omega(N_{\text{общ.}})_{\text{потери}};$$

Отсюда найдем содержание общего азота в потерях:

$$\omega(N_{\text{общ.}})_{\text{потери}} = (m_{\text{исх.}} \cdot \omega(N_{\text{общ.}})_{\text{исх.}} - (m_{K-1} \cdot \omega(N_{\text{общ.}})_{K-1} + m_{K-2} \cdot \omega(N_{\text{общ.}})_{K-2} + m_{\text{раф.}} \cdot \omega(N_{\text{общ.}})_{\text{раф.}})) / m_{\text{потери}} = \frac{(\text{---}) - (\text{---})}{\text{---}} \text{ г} = \text{---} \text{ или } \text{---} \% \text{ мас.}$$

Аналогично содержание общего азота рассчитаем для гидроочищенного вакуумного газойля:

$$m(N_{\text{общ.}})_{\text{ГВГ}} = m(N_{\text{общ.}})_{K-1} + m(N_{\text{общ.}})_{K-2} + m(N_{\text{общ.}})_{\text{раф.}} + m(N_{\text{общ.}})_{\text{потерь}};$$

$$m_{\text{ГВГ}} \cdot \omega(N_{\text{общ.}})_{\text{ГВГ}} = m_{K-1} \cdot \omega(N_{\text{общ.}})_{K-1} + m_{K-2} \cdot \omega(N_{\text{общ.}})_{K-2} + m_{\text{раф.}} \cdot \omega(N_{\text{общ.}})_{\text{раф.}} + m_{\text{потери}} \cdot \omega(N_{\text{общ.}})_{\text{потери}};$$

$$\omega(N_{\text{общ.}})_{\text{потери}} = (m_{\text{ГВГ}} \cdot \omega(N_{\text{общ.}})_{\text{ГВГ}} - (m_{K-1} \cdot \omega(N_{\text{общ.}})_{K-1} + m_{K-2} \cdot \omega(N_{\text{общ.}})_{K-2} + m_{\text{раф.}} \cdot \omega(N_{\text{общ.}})_{\text{раф.}})) / m_{\text{потери}} = \frac{(\text{---}) - (\text{---})}{\text{---}} \text{ г} = \text{---} \text{ или } \text{---} \% \text{ мас.}$$

Полученные расчетные данные занесем в таблицу 3.4. Потери, полученные в результате эксперимента, не превышают ошибку метода определения.

По высокому содержанию общего азота в рафинате, можно сделать предварительный вывод о том, что в большей степени азотистые соединения исследуемых образцов газойлей представлены

В гидроочищенном газойле процент содержания азота [REDACTED], чем в исходном ВГ. Предположительно, это связано с тем, что в процессе гидроочистки с [REDACTED]

Резко падает (с [REDACTED] % мас.) выход высокомолекулярных соединений, которые выделяются газообразным хлористым водородом. Это может быть связано как с [REDACTED]. Этим же может быть обусловлено [REDACTED] низкомолекулярных АО (с [REDACTED]%), экстрагируемых 25%-ным раствором серной кислоты в 80%-ном растворе уксусной кислоты [8].

### **3.3 Определение содержания азотистых оснований в объектах методом потенциометрического титрования**

В процессе проведения экспериментальных исследований был проведен ряд анализов образцов на содержание  $N_{\text{осн}}$  методом потенциометрического титрования. Анализировались следующие образцы: исходный и гидроочищенный вакуумные газойли; рафинаты, полученные после выделения азотсодержащих оснований; концентраты высоко- и низкомолекулярных оснований, полученных путем разделения нефтепродуктов.

По данным элементного анализа, представленного в подразделе 3.1, степень удаления серы составляет [REDACTED] % мас. Данные об использовавшихся катализаторах процесса и технологических режимах на НПЗ отсутствуют, в связи с чем было принято считать их среднестатистическими, относительно производств Казахстана и Западной Сибири. Примем, что гидроочистку

проводили при 380 °С; 5,0 МПа; объемная скорости подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup>; соотношении Н<sub>2</sub>/сырье – 400 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

Определим концентрацию титранта по хинолину:

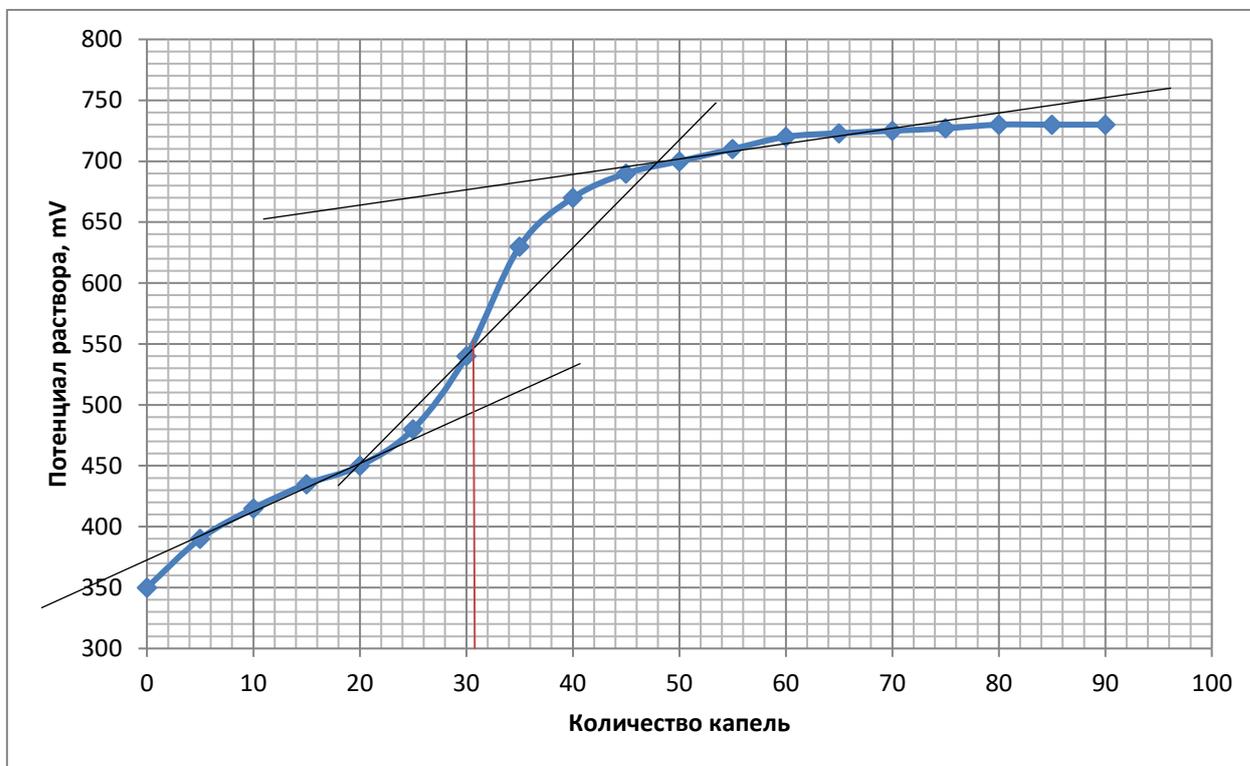


Рисунок 3.1 – Кривая потенциометрического титрования N<sub>очн.</sub> в модельном хинолине

$$K_{HClO_4} = \frac{10,85 \cdot m_{\text{хин.}}}{V_{HClO_4}} = \blacksquare$$

Для каждого из образцов, аналогично хинолину, построим потенциометрическую кривую и рассчитаем концентрацию основного азота по формуле 2.2. Массы навесок, необходимые для расчета, представлены в таблице 3.5.

Полученные значения содержания N<sub>очн.</sub> занесем в сводную таблицу 3.6.

Графики построения кривых потенциометрического титрования, для каждого из исследуемых объектов, представлены в приложении Б.



По совокупности данных элементного и функционального анализов экстрагируемые соединения как исходного дистиллята, так и гидрогенизата являются [REDACTED]

Методика, используемая при выделении АО, позволила достичь [REDACTED]. Так в исходном образце в рафинате [REDACTED] % мас. азотистых оснований, а в гидроочищенном – [REDACTED] % мас. Данные показатели позволяют оценить проведение выделения концентратов АО [REDACTED]

### 3.4 Расчет молекулярной массы концентратов

Для приготовления раствора пробы взвесим пустой чистый бюкс с закрытой крышкой, полученный результат ( $m_1$ ) занесем в таблицу 3.7. С помощью градуированной пипетки добавляем в бюкс приблизительно  $0,3 \text{ см}^3$  пробы, закрываем, снова взвешиваем и записываем результат ( $m_2$ ) в таблицу 3.7. Далее в бюкс к пробе приливаем приблизительно  $13 \text{ см}^3$  бензола, закрываем, взвешивают и записывают результат ( $m_3$ ) в таблицу 3.7. Для работы отбираем  $4 \text{ см}^3$  раствора и переливаем его в чистую виалу. Рассчитывают массу пробы как  $G_1 = m_2 - m_1$ ; массу бензола как  $G_2 = m_3 - m_2$ . Данные по расчету записываем в таблицу 3.7. Необходимо учитывать, что бензол, используемый для приготовления растворов и в качестве чистого растворителя, должен быть одним и тем же.

Перед началом измерений установим на установке КРИОН-1 значение температуры переохлаждения равным плюс  $3,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . В чистую виалу добавим  $4 \text{ см}^3$  бензола и выполним измерение температуры кристаллизации растворителя. Измерим температуру кристаллизации приготовленного раствора пробы. По окончании измерения выводим на дисплей значение депрессии температуры ( $\Delta T$ ) и записываем его в таблицу 3.7. После

измерения температуры кристаллизации раствора установим защитную вialу на датчик температуры установки КРИОН-1 и выключим установку.

В ходе полученных измерений получаем 2 значения ( $M_1$  и  $M_2$ ) молекулярной массы пробы в условиях повторимости. Рассчитываем среднее арифметическое двух результатов измерения.

Результаты расчетов, полученные после подстановки всех необходимых значений в формулу 2.3, заносим в сводную таблицу (Приложение В).

По полученным значениям видно, что концентраты гидроочищенного образца [REDACTED]. Это свидетельствует о том, что [REDACTED]

### **3.5 Структурные фрагменты концентратов исходного и гидроочищенного газойлей, определенные с использованием метода ИК спектроскопии**

Для установления структурных характеристик изучаемых образцов были сняты ИК-спектры следующих объектов: исходного вакуумного газойля, высоко- и низкомолекулярных концентратов АО. Полученные спектры представлены в приложении Г.

Сравнение ИК спектров исходного газойля и концентратов АО свидетельствует, что полученные продукты и исходный ВГ, содержат одинаковые структурные фрагменты. Однако наблюдаются некоторые изменения в относительных интенсивностях соответствующих полос поглощения и проявления новых полос поглощения.

Из анализа ИК-спектров следует, что в составе концентратов оснований присутствуют структуры, фрагменты которых характерны для [REDACTED] Отображаются на

спектре [REDACTED]  
[REDACTED]). Данные перегибы явно видны только [REDACTED]  
[REDACTED] Однако, учитывая чувствительность метода и то, что в продукте гидроочистки фрагменты обнаружены, м [REDACTED]  
[REDACTED]  
[REDACTED]

Кроме того, отмечено поглощение в области [REDACTED] у  
[REDACTED]  
[REDACTED]  
[REDACTED]

Также во всех случаях имеются полосы поглощения, соответствующие [REDACTED]  
[REDACTED] в соответствии с порядком расположения спектров на рисунках) колебаниям [REDACTED]

Общим для всех спектров является наличие полос поглощения в областях [REDACTED], обусловленных, соответственно,  
[REDACTED]

структурах. В молекулах оснований также присутствуют [REDACTED]  
[REDACTED], на что указывают полосы поглощения их связей [REDACTED]  
[REDACTED]

Полоса поглощения в области [REDACTED]  
[REDACTED] емах, четко выражена только на спектре [REDACTED]

Также в ИК спектре [REDACTED] наблюдаются полосы поглощения [REDACTED]  
[REDACTED]), что является признаком наличия [REDACTED] Присутствие [REDACTED]  
[REDACTED]

При ее разрешении в спектрах появляется также поглощение [REDACTED]  
[REDACTED]. Следовательно, в

составе [REDACTED]

Полоса поглощения [REDACTED] в ИК спектре [REDACTED]

[REDACTED] может свидетельствовать о наличии в [REDACTED]

Полосы в области [REDACTED]<sup>1</sup> [REDACTED] представляют собой колебания [REDACTED]

### **3.6 Формализованная модель процесса гидроочистки вакуумного газойля**

Подход к математическому моделированию процесса состоит в предварительном анализе химических реакций и выявления наиболее значимых. Разработка математической модели какого-либо нефтехимического процесса подразумевает формализацию и сокращение сложной совокупности реакций превращения индивидуальных компонентов. На основе данного анализа составляется формализованная схема превращений, которая позволяет в дальнейшем учитывать изменение состава сырья [36].

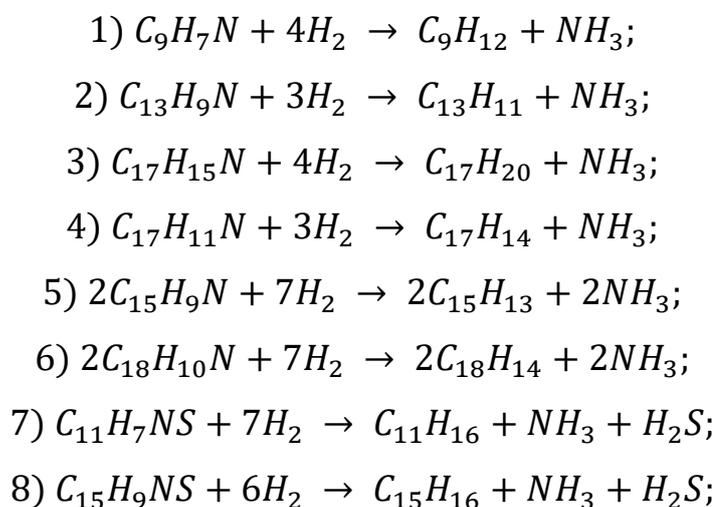
Не смотря на строгую формализацию и упрощение, математическая модель должна оставаться чувствительной к составу перерабатываемого сырья и обладать прогнозирующей способностью, позволяющей получить адекватные результаты, которые в определенной мере соответствуют реально наблюдаемым параметрам работы реактора.

Для того, чтобы выделить основные АС из большого количества компонентов вакуумного газойля, необходимо проанализировать состав сырья гидроочистки. Для проведения подобного анализа воспользуемся данными, рассчитанными ранее в рамках экспериментальной части ВКР, а

также на основании современных научных статей, посвященных анализу азотсодержащих соединений в вакуумном газойле, где описывается их примерное содержание.

В соответствии с полученными и изученными данными [37], в исходном газойле исследуемые основания представлены алкилпроизводными хинолинов (1), бензохинолинов (2), моноафтенобензохинолинов (3), дибензохинолинов (4), алкилазапиренов (5), бензоазапиренов (6), тиофенохинолинов (7), бензотиофенохинолинов (8). Предположительно, большую их часть составляют бензохинолины, в составе которых преобладают алкилпроизводные. Большую часть азотистых оснований гидрогенизата составляют хинолины и бензохинолины, в обоих случаях алкилпроизводные преобладают.

Согласно формализованной схеме в процессе деазотирования вакуумного газойля с учетом перечисленных оснований протекают следующие реакции:



По полученным уравнениям реакции построим формализованную схему превращений (Рисунок 3.15):

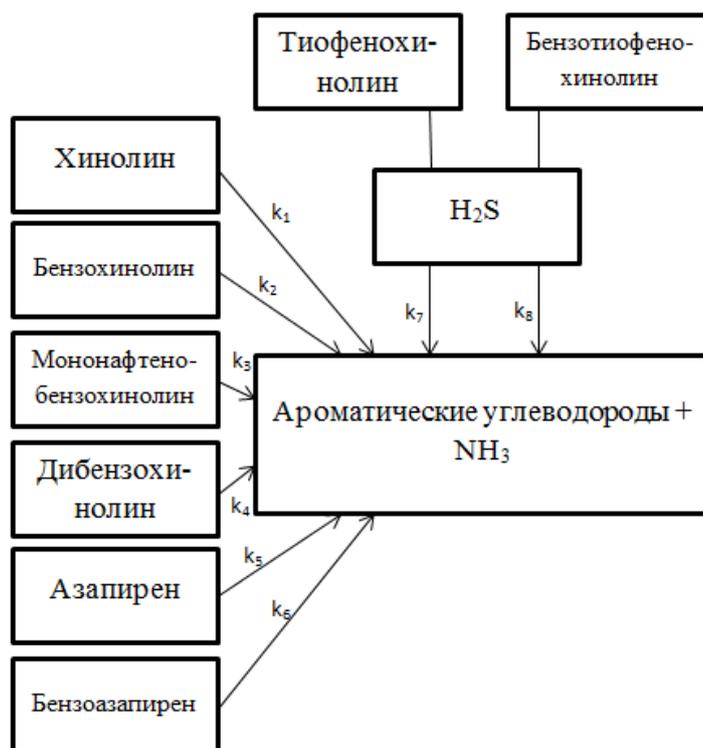


Рисунок 3.15 – Формализованная схема превращения азотистых оснований в процессе гидроочистки вакуумного газойля

Примем несколько допущений, которые позволят расписать скорости превращения и составить кинетическую модель, учитывая изменение концентрации каждого из компонентов. Необходимы следующие допущения: во всех рассматриваемых превращениях порядок реакций равен их стехиометрическим коэффициентам; реакция должна протекать в кинетической области согласно закону действующих масс; скорость химической реакции пропорциональна произведению константы скорости на концентрации исходных веществ в степенях равных их стехиометрическим коэффициентам [38].

С целью дополнения существующей математической модели уравнениями превращений АО на основании схемы превращений углеводородов (Рисунок 3.15) составим кинетическую модель процесса гидроочистки вакуумного газойля. Следует учесть, что нумерация скоростей

и констант скорости совпадает с нумерацией химических реакций для формализованной схемы. В модели учтены следующие реакции:

$$1) W_1 = k_1 \cdot C_{C_9H_7N} \cdot C_{H_2}^4;$$

$$2) W_2 = k_2 \cdot C_{C_{13}H_9N} \cdot C_{H_2}^3;$$

$$3) W_3 = k_3 \cdot C_{C_{17}H_{15}N} \cdot C_{H_2}^4;$$

$$4) W_4 = k_4 \cdot C_{C_{17}H_{11}N} \cdot C_{H_2}^3;$$

$$5) W_5 = k_5 \cdot C_{C_{15}H_9N}^2 \cdot C_{H_2}^7;$$

$$6) W_6 = k_6 \cdot C_{C_{18}H_{10}N}^2 \cdot C_{H_2}^7;$$

$$7) W_7 = k_7 \cdot C_{C_{11}H_7NS} \cdot C_{H_2}^7;$$

$$8) W_8 = k_8 \cdot C_{C_{15}H_9NS} \cdot C_{H_2}^6.$$

Разработанная математическая модель представляет собой систему дифференциальных уравнений, выражающую изменение концентраций реагентов. Данные по модели занесем в приложение Д.

Начальные условия: при  $t = 0$ ;  $C_i = C_{i0}$ .

где  $W_{1...8}$  – скорости химических реакций, % мас./ч;

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

$\tau$  – время реакции, ч;

$k_{1...8}$  – константы скоростей химических реакций,  $ч^{-1}$ .

## Глава 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований были определены физико-химические свойства образцов вакуумного газойля до и после процесса гидроочистки.

Характеризуя полноту проведения очистки ВГ от гетероатомных элементов, можно з [REDACTED]  
[REDACTED]  
тогда как [REDACTED]  
[REDACTED] что свидетельствует о [REDACTED]  
[REDACTED] образцов вакуумного газойля. Результаты вещественного и элементного анализа исходного ВГ и ГВГ представлен в таблицах 3.1 и 3.2 соответственно.

По [REDACTED], можно сделать вывод о том, что в [REDACTED]  
[REDACTED]  
[REDACTED]

Для формирования представлений о количественном составе образцов, помимо общего содержания азота, исследовалось, в первую очередь, содержание азотистых оснований, которые по своей природе на данный момент являются наиболее удобными азотсодержащими объектами нефтепродуктов для изучения. Определение проводилось методом потенциального титрования. Результаты определения представлены в таблице 3.6.

После разделения образцов ВГ на высоко- и низкомолекулярные азотистые основания, также была проведена оценка по степени подверженности данных соединений процессу гидроочистки. Выяснилось, что процесс гидроочистки по азотистым основаниям [REDACTED] % мас., что [REDACTED]

показателем. Тогда можно сделать вывод о том, что [REDACTED]  
[REDACTED], входящими в состав исходного и  
гидроочищенного вакуумного газойля, будут [REDACTED]  
[REDACTED]  
[REDACTED]

После разделения и подсчетов массовых выходов концентратов на нефть, была определена [REDACTED]. По массовой доле от образцов вакуумного газойля [REDACTED]. по исходному и [REDACTED]. по гидроочищенному ВГ. [REDACTED] при производстве пересчета массовых долей на концентрат в массовые доли к общему содержанию, и [REDACTED]% мас. для исходного и [REDACTED]. для ГВГ. Подробнее о материальном балансе по результатам выделения концентратов АО представлено в таблице 3.4.

Опираясь на данные о выходах концентратов и их молекулярные массы, можно предположить, что помимо удаления азотистых соединений в процессе гидроочистки в виде газа аммиака, м [REDACTED]  
[REDACTED]

[REDACTED] Подробнее о молекулярных массах азотистых концентратов представлено в приложении В.

Качественный состав образцов был определен на основании результатов функционального анализа, анализа на определение молекулярной массы и ИК-спектроскопии, а также опираясь на уже существующие данные по вакуумным газойлем. Были определены преобладающие структуры азотистых оснований. В соответствии с полученными и изученными данными, в исходном газойле исследуемые основания представлены алкилпроизводными хинолинов, бензохинолинов, мононафтенобензохинолинов, дибензохинолинов, алкилазапиренов, бензоазапиренов, тиофенохинолинов, бензотиофенохинолинов. [REDACTED]  
[REDACTED]  
[REDACTED]

Для построения кинетической модели были выбраны псевдокомпоненты, которые редко самостоятельно встречаются в реальных нефтяных системах, чаще это алкилпроизводные. Сама кинетическая модель может применяться после в различных моделирующих программах.

Данная реакционная схема может быть использована при моделировании процесса гидроочистки вакуумных газойлей с целью упрощения математического описания без потери чувствительности модели к реакционной способности азот- и серосодержащих соединений различных гомологических групп.

Полученная кинетическая модель является формализованной и квазигомогенной, следовательно, константы скорости химических реакций являются эффективными, т.е. представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий. Для численной реализации модели проводится оценка этих кинетических параметров на основе экспериментальных данных по концентрациям веществ в сырье и продукте реакции. Кинетическая модель представлена в приложении Д.

На основании результатов лабораторных испытаний и работы над кинетической моделью, получена формализованная схема превращений азоторганических соединений, построена модель с большим потенциалом для дальнейшего исследования.

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

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

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

Выполнение выпускной квалификационной работы проводилось в Инженерной школе природных ресурсов Национального исследовательского Томского Политехнического Университета в отделении химической инженерии. Выпускная квалификационная работа заключалась в исследовании процессов гидроочистки вакуумного газойля и превращений азотистых оснований, которое проводилось в лабораториях 129 и 134 2 корпуса НИ ТПУ, а также в 517 лаборатории ИХН СО РАН.

### **5.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения**

В данном подразделе описаны и проанализированы потенциальные потребители результатов исследования превращением азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки, выбран целевой рынок и обозначены сегменты рынка, заинтересованные в использовании подобных технологий, произведен анализ конкурентных технических решений, подробно рассмотрена технология QUality ADvisor, проведен SWOT-анализ, а также показана итоговая матрица стратегии данной работы.

### 5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

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

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

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

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

Таблица 5.1 – Карта сегментирования рынка услуг

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

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

Таблица 5.2 – Расшифровка обозначений

«Haldor Topsoe»	«UOP»	«Chevron»

Как видно из таблицы 5.1, С помощью карты сегментирования можно наглядно убедиться в том, что для наиболее высокой конверсии азота эффективно использование новой технологии, основанной на предварительном деазотировании с последующей гидроочисткой.

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

### 5.1.2 Анализ конкурентных технических решений

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам.

В качестве конкурирующих решений для экстакионного метода выделения АО могут обсуждаться решения иных организаций, деятельность которых направлена на исследование данной тематики. Данный анализ проводим с помощью оценочной карты, которая отражена в таблице 5.3, где  $B_{к1}$  – хроматографические методики выделения,  $B_{к2}$  – методы комплексообразования.

Таблица 5.3 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б <sub>ф</sub>	Б <sub>к1</sub>	Б <sub>к2</sub>	К <sub>ф</sub>	К <sub>к1</sub>	К <sub>к2</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Теоретические критерии разработки</b>							
1. Точность исследования	0,15	5	4	3	0,75	0,6	0,45
2. Длительность определения	0,12	5	4	4	0,6	0,48	0,48
3. Простота эксплуатации	0,1	4	3	3	0,4	0,3	0,3
4. Безопасность	0,08	4	4	4	0,32	0,32	0,32
5. Эффективность	0,09	5	4	4	0,45	0,36	0,36
6. Энергоэкономичность	0,08	4	5	4	0,32	0,4	0,32
<b>Экономические критерии оценки эффективности</b>							
7. Затраты на определение	0,11	4	4	5	0,44	0,44	0,55
8. Срок эксплуатации	0,09	4	4	4	0,36	0,36	0,36
9. Послепродажное обслуживание разработки	0,08	4	5	4	0,32	0,4	0,32
10. Стоимость	0,1	4	4	5	0,4	0,4	0,5
<b>Итого</b>	1	43	41	44	4,36	4,06	3,96

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

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

где K – конкурентоспособность инженерного решения или конкурента;

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

$B_i$  – балл  $i$ -го показателя.

Из таблицы 5.3 видно, что исследуемое решение является более конкурентоспособным в сравнении с решениями, представленными под шифрами  $K_1$  и  $K_2$ .

### 5.1.3 Технология QuaD

Для гибкого измерения характеристик, которые описывают качество новой разработки и ее перспективность на рынке, воспользуемся технологией QUality ADvisor. В соответствии с технологией QuaD с учетом выбранной области исследования, каждый показатель оценим по стобальной шкале, где 1 –наиболее слабая позиция, а 100 –наиболее сильная. Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений представлена в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы	Максимальный балл	Относительное значение (3/4)	Средневзвешенное значение (5×2)
1	2	3	4	5	
<b>Показатели оценки качества разработки</b>					
1. Энергоэффективность	0,05	70	100	0,7	0,035
2. Помехоустойчивость	0,06	65	100	0,65	0,039
3. Надежность	0,1	85	100	0,85	0,085
4. Унифицированность	0,03	75	100	0,75	0,0225
5. Уровень материалоемкости разработки	0,04	60	100	0,6	0,024
6. Безопасность	0,08	80	100	0,8	0,064
7. Потребность в ресурсах памяти	0,03	70	100	0,7	0,021
8. Функциональная мощность (предоставляемые возможности)	0,04	80	100	0,8	0,032
9. Простота эксплуатации	0,05	85	100	0,85	0,0425
11. Качество интеллектуального интерфейса	0,06	85	100	0,85	0,051
12. Ремонтопригодность	0,08	80	100	0,8	0,064

#### Окончание таблицы 5.4

Показатели оценки коммерческого потенциала разработки					
13. Конкурентоспособность продукта	0,09	75	100	0,75	0,0675
14. Уровень проникновения на рынок	0,04	65	100	0,65	0,026
15. Перспективность рынка	0,06	85	100	0,85	0,051
16. Цена	0,05	75	100	0,75	0,0375
17. Послепродажное обслуживание	0,04	80	100	0,8	0,032
18. Финансовая эффективность научной разработки	0,1	60	100	0,6	0,06
<b>Итого</b>	<b>1</b>				<b>0,754</b>

Средневзвешенное значение показателя качества и перспективности рассчитаем по формуле 5.2:

$$P_{cp} = \sum B_i \cdot B_i \quad (5.2)$$

где  $B_i$  – вес показателя (в долях единицы);

$B_i$  – средневзвешенное значение  $i$ -го показателя.

В результате расчета получили значение  $P_{cp} = 75,4 \%$ , следовательно, перспективность данной разработки выше среднего.

#### 5.1.4 SWOT-анализ

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

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта. Результаты первого этапа представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Матрица SWOT

	<p><b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b></p> <p>С1. Относительно новое направление изучения;</p> <p>С2. Актуальность исследования для нефтеперерабатывающей промышленности;</p> <p>С3. Проведение эксперимента в лаборатории при НИИ ТПУ;</p> <p>С4. Высокое качество анализа;</p> <p>С5. Глубокое изучение своего направления.</p>	<p><b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b></p> <p>Сл1. Недостаточно большой объем проведенных экспериментов;</p> <p>Сл2. Сложность эксплуатации оборудования;</p> <p>Сл.3. Отсутствие бюджетного финансирования;</p> <p>Сл 4. Погрешности при проведении опытов;</p> <p>Сл5. Отсутствие необходимого квалифицированного оборудования.</p>
<p><b>Возможности:</b></p> <p>В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ;</p> <p>В2. Массовое внедрение на НПЗ;</p> <p>В3. Уменьшение значимости или достоинства конкурентных разработок;</p> <p>В4. Повышение добычи тяжелой нефти;</p> <p>В5. Повышение качества подготовки нефти.</p>	–	–
<p><b>Угрозы:</b></p> <p>У1. Отсутствие спроса на новые технологии;</p> <p>У2. Разработка аналогов методики исследования у конкурентов;</p> <p>У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства;</p> <p>У4. Рост темпов инфляции, налогов;</p> <p>У5. Опровержение полученных результатов в ходе экспериментов.</p>	–	–

Реализация второго этапа состоит в выявлении соответствия сильных и

слабых сторон исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствия или несоответствия должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений. В рамках второго этапа построили интерактивную матрицу проекта.

Таблица 5.6 – Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта						
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	B1	+	+	+	+	+
	B2	-	+	-	-	+
	B3	-	+	-	+	+
	B4	-	+	-	-	-
	B5	-	-	+	+	+
Сильные стороны проекта						
Угрозы проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	У1	+	-	-	-	-
	У2	-	+	-	+	+
	У3	+	-	+	-	-
	У4	+	-	-	-	-
	У5	+	-	-	+	-
Слабые стороны проекта						
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5
	B1	-	+	-	+	+
	B2	-	+	+	-	+
	B3	-	+	+	+	+
	B4	+	+	-	-	+
	B5	+	-	-	+	+
Слабые стороны проекта						
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5
	У1	+	+	-	+	+
	У2	-	-	+	-	+
	У3	-	-	+	-	-
	У4	-	-	+	-	+
	У5	+	+	-	+	+

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

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

Таблица 5.7 – Итоговая матрица SWOT – анализа

	<p><b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b>  С1. Относительно новое направление изучения;  С2. Актуальность исследования для нефтеперерабатывающей промышленности;  С3. Проведение эксперимента в лаборатории при НИИ ТПУ;  С4. Высокое качество анализа;  С5. Глубокое изучение своего направления.</p>	<p><b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b>  Сл1. Недостаточно большой объем проведенных экспериментов;  Сл2. Сложность эксплуатации оборудования;  Сл.3. Отсутствие бюджетного финансирования;  Сл 4. Погрешности при проведении опытов;  Сл5. Отсутствие необходимого квалифицированного оборудования.</p>
<p><b>Возможности:</b>  В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ;  В2. Массовое внедрение на НПЗ;  В3. Уменьшение значимости или достоинства конкурентных разработок;  В4. Повышение добычи тяжелой нефти;  В5. Повышение качества подготовки нефти.</p>	<p><b>Сильные стороны и возможности:</b>  СИБ1. Высокое качество, адекватность и надежность метода;  СИБ2. Актуальность исследования в купе с другими сильными сторонами дают большую конкурентоспособность;  СИБ3. Ускорение в сфере научно-технических инноваций, способствующих улучшению экологической и экономической ситуации на рынке топлив.</p>	<p><b>Слабые стороны и возможности:</b>  СЛВ1. Использование предложенного метода для совершенствования уже существующих технологий;  СЛВ2. Помощь специалистов и оборудования ТПУ в проведении исследований.</p>
<p><b>Угрозы:</b>  У1. Отсутствие спроса на новые технологии;  У2. Разработка аналогов методики исследования у конкурентов;  У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства;  У4. Рост темпов инфляции, налогов;  У5. Опровержение полученных результатов в ходе экспериментов.</p>	<p><b>Сильные стороны и угрозы:</b>  СИУ1. Продвижение программы с целью создания спроса;  СИУ2. Создание конкурентных преимуществ готового продукта;  СИУ3. Применение оптимальной налоговой политики;  СИУ4. Выбор оптимального потребителя и заключение договорных отношений.</p>	<p><b>Слабые стороны и угрозы:</b>  СЛУ1. Отсутствие спроса на новые технологии производства;  СЛУ2. Развитая конкуренция технологий производства;  СЛУ3. Отсутствие необходимого оборудования для проведения эксперимента;  СЛУ4. Необходимо дальнейшее проведение экспериментов для уточнения результатов.</p>

По результатам SWOT-анализа были выявлены сильные и слабые стороны проекта, а также угрозы и возможности. Так же было выявлено то, как можно компенсировать слабые стороны проекта за счет его возможностей и нейтрализовать угрозы с помощью сильных сторон проекта. Результаты SWOT-анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках научно-исследовательского проекта

## 5.2 Определение возможных альтернатив проведения научных исследований

Морфологический подход основан на систематическом исследовании всех теоретически возможных вариантов, вытекающих из закономерностей строения (морфологии) объекта исследования. Синтез охватывает как известные, так и новые, необычные варианты, которые при простом переборе могли быть упущены. Путем комбинирования вариантов получают большое количество различных решений, ряд которых представляет практический интерес.

Таблица 5.8 – Морфологическая матрица

	1	2	3	4
А. Метод выделения АО	Экстракционный	Хроматографический	Метод комплексообразования	
Б. Метод определения общего азота	Разложение образцов в реакторе Покровского	Определение с помощью CHNS-анализатора	Титрование раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте	Микрометод Дюма и Кьельдаля
В. Условия проведения анализа	Мягкие условия	Жесткие условия	Умеренно жесткие условия	
Г. Времязатратность	Экспресс-метод	Длительное поэтапное элюирование	Относительно короткий срок проведения анализа	

При описании возможных вариантов решения поставленной проблемы с позиции ее функционального содержания и ресурсосбережения, после составления морфологической матрицы наглядно видно, что наиболее желательным функционально конкретным решением может быть следующая совокупность: А1А3Б2В1Г1.

В пункте А выбрано 2 решения, так как их совокупность позволит более полно провести выделение основного азота из нефтепродукта увеличить ресурсоэффективность полученного решения.

### **5.3 Планирование научно-исследовательских работ**

В данном разделе отражена структура проведенных работ в рамках исследования. Также показаны временные показатели выполнения работ по данному исследованию. Произведен расчет трудоемкости этапов исследования.

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

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

#### **5.3.1 Структура работ в рамках научного исследования**

В данном разделе необходимо составить перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования, провести распределение исполнителей по видам работ. Порядок составления этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ отражен в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

<b>Основные этапы</b>	<b>№ раб</b>	<b>Содержание работ</b>	<b>Должность исполнителя</b>
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель темы
Выбор направления исследований	2	Подбор и изучение материалов по теме	Бакалавр
	3	Проведение патентных исследований	Руководитель, бакалавр
	4	Выбор направления исследования	Руководитель, бакалавр
	5	Календарное планирование работ по теме	Руководитель
Теоретические и экспериментальные исследования	6	Проведение теоретических расчетов и обоснований	Бакалавр, консультант
	7	Построение и проведение эксперимента	Руководитель, консультант, бакалавр
	8	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Бакалавр, консультант
Обобщение и оценка результатов	9	Оценка эффективности проведенных исследований	Руководитель
	10	Определение целесообразности проведения ВКР	Бакалавр, руководитель темы
<b><i>Проведение ВКР</i></b>			
Разработка технической документации и проектирование	11	Оформление экономической части работы	Бакалавр, консультант ЭЧ
	12	Оформление результатов по охране труда	Бакалавр, консультант ОТ
	13	Рецензирование	Руководитель
Оформление отчета по ВКР	14	Составление пояснительной записки	Бакалавр
Защита научно-исследовательской работы	15	Предзащита ВКР	Бакалавр
	16	Защита дипломной работы	Бакалавр

Полученная таблица дает полное представление о структуре работ, перечне этапов в рамках проведения исследования в рамках данного исследования.

### 5.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ

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

$$t_{ожі} = \frac{3t_{\min\_i} + 2t_{\max\_i}}{5}, \quad (5.3)$$

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

$t_{\min\_i}$  – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{\max\_i}$  – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях  $T_p$ , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями. Такое вычисление необходимо для обоснованного расчета заработной платы.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{ч_i}, \quad (5.4)$$

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

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

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

Для каждого из этапов работы определим примерное значение минимально и максимально возможных трудоемкостей, опираясь на эти данные, рассчитаем ожидаемую трудоемкость. После определим продолжительность одной работы. Полученные результаты занесем в таблицу 5.10.

Таблица 5.10 – Определение трудоемкости этапов работы

№ п/п	Этап работы	$t_{\min_i}$ , чел. -дн.	$t_{\max_i}$ , чел. -дн.	$t_{\text{ож}i}$ , чел. -дн.	$\Psi_i$ , чел.	$T_{pi}$ , раб. дн.
1	Составление и утверждение технического задания	2	5	3,2	1	3,2
2	Подбор и изучение материалов по теме	15	40	25	1	25
3	Проведение патентных исследований	5	15	9	2	4,5
4	Выбор направления исследования	4	7	5,2	2	2,6
5	Календарное планирование работ по теме	3	5	3,8	1	3,8
6	Проведение теоретических расчетов и обоснований	10	20	14	2	7
7	Построение и проведение эксперимента	14	40	24,4	3	8,2
8	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	5	8	6,2	2	3,1
9	Оценка эффективности проведенных исследований	4	7	5,2	1	5,2
10	Определение целесообразности проведения ВКР	2	5	3,2	2	1,6
11	Оформление экономической части работы	4	6	4,8	2	2,4
12	Оформление результатов по охране труда	4	6	4,8	2	2,4
13	Рецензирование	5	7	5,8	1	5,8
14	Составление пояснительной записки	7	18	11,4	1	11,4
15	Предзащита ВКР	1	2	1,4	1	1,4
16	Защита дипломной работы	1	2	1,4	1	1,4

### 5.3.3 Разработка графика проведения научного исследования

Выполнение ВКР является небольшим по объему исследованием, поэтому наиболее удобным и наглядным является построение ленточного графика проведения научных работ в форме диаграммы Ганта.

Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться формулой (5.5):

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (5.5)$$

где  $T_{ki}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в календарных днях;

$T_{pi}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$  – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по формуле (5.6):

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (5.6)$$

где  $T_{\text{кал}}$  – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$  – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$  – количество праздничных дней в году.

Из формулы (5.6) следует, что коэффициент календарности на 2021 год составляет:

$$k_{\text{кал}} = \frac{365}{365 - 66} = 1,22.$$

Расчетные значения, определенные с помощью формулы (5.5) занесем в сводную таблицу 5.11.

Таблица 5.11 – Временные показатели проведения научного исследования

№ этапа	Трудоемкость работ			Исполнители	Длительность работ в рабочих днях, $T_{pi}$	Длительность работ в календарных днях, $T_{ki}$
	$t_{min\_i}$ , чел.-дн.	$t_{max\_i}$ , чел.-дн.	$t_{ожi}$ , чел.-дн.			
1	2	5	3,2	Руководитель темы	3,2	4
2	15	40	25	Бакалавр	25	31
3	5	15	9	Руководитель бакалавр	4,5	5
4	4	7	5,2	Руководитель бакалавр	2,6	3
5	3	5	3,8	Руководитель	3,8	5
6	10	20	14	Бакалавр, консультант	7	9
7	14	40	24,4	Руководитель консультант, бакалавр	8,2	10
8	5	8	6,2	Бакалавр, консультант	3,1	4
9	4	7	5,2	Руководитель	5,2	6
10	2	5	3,2	Бакалавр, руководитель	1,6	2
11	4	6	4,8	Бакалавр, консультант ЭЧ	2,4	3
12	4	6	4,8	Бакалавр, консультант ОТ	2,4	3
13	5	7	5,8	Руководитель	5,8	7
14	7	18	11,4	Бакалавр	11,4	14
15	1	2	1,4	Бакалавр	1,4	2
16	1	2	1,4	Бакалавр	1,4	2

Рассмотреть варианты исполнения, аналогично разделу 5.2, не предоставляется возможности, так как на данном этапе работы эксперименты подобного плана поставлены не были. Следовательно, в работе разобрано единственное исполнение (Далее «Исп.1»). На основании таблицы 11 составляем календарный план-график, который наглядно показывает продолжительность работы исполнителей (Приложение Е)

Таблица 5.12 – Расшифровка обозначений

Руководитель темы	Консультант	Бакалавр	Консультант ЭЧ	Консультант ОТ

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

При планировании бюджета НТИ должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением.

В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям: материальные затраты НТИ; затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ; основная заработная плата исполнителей темы; дополнительная заработная плата исполнителей темы; отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления); затраты на научные и производственные командировки; контрагентные расходы; накладные расходы.

#### 5.3.4.1 Расчет материальных затрат НТИ

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле (5.7):

$$Z_m = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{\text{расх.}i}, \quad (5.7)$$

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

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

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

$k_T$  – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные

расходы.

Величина коэффициента ( $k_T$ ), принимаем в пределах 20% от стоимости материалов. Материальные затраты, необходимые для данной разработки, отражены в таблице 5.13:

Таблица 5.13 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы, (З <sub>м</sub> ), руб.
Колба двугорлая на 250 мл	шт.	1	1 250	1 500
Воронка с компенсатором давления на 250 мл	шт.	1	1 580	1 896
Колба коническая на 1 л	шт.	1	1 030	1 236
Колба коническая на 500 мл	шт.	2	760	1 824
Склянка Дрескеля на 500 мл	шт.	1	1 350	1 620
Воронка делительная на 1 л	шт.	1	1 220	1 464
Цилиндр мерный	шт.	1	120	144
Стакан мерный на 400 мл	шт.	4	90	432
Воронка лабораторная	шт.	3	220	792
Шланги соединительные	шт.	2	20	48
Фильтр «Синяя лента»	шт.	10	1	12
Серная кислота	л	1	134	161
Уксусная кислота	л	1	372	444
Хлорид аммония	100 г	100	220	264
Хлороформ	л	1	374	449
Гидроксид калия	100 г	100	139	167
Сульфат натрия	100 г	200	99	238
<b>ИТОГО</b>				<b>12 689</b>

По данным из приведенной выше таблицы можно судить о материальных затратах проекта.

### 5.3.4.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

Все расчеты по приобретению спецоборудования и оборудования, имеющегося в организации, включая 15 % на затраты по доставке и монтажу, сводятся в таблице 5.14.

Таблица 5.14 – Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования для исследовательского проекта

№ п/п	Наименование оборудования	Количество единиц оборудования	Цена единицы оборудования, руб.	Общая стоимость, руб.	Цена единицы оборудования, руб.
1	Аналитические весы	1	82 207	82 207	94 308
2	Сушильный шкаф	1	85 900	85 900	98 785
3	Роторный испаритель	1	265 606	265 606	305 447
4	Водяная баня	1	27 324	27 324	31 400
5	Аппарат Сокслета	1	2 150	2 150	2 473
ИТОГО					<b>532 413</b>

По представленной выше таблице можно увидеть информацию о затратах проекта на специальное оборудование.

### 5.3.4.3 Основная заработная плата исполнителей темы

Статья включает в себя основную заработную плату участников исследования (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату, общая заработная плата рассчитывается по формуле (5.8):

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (5.8)$$

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

$Z_{доп}$  – дополнительная заработная плата.

Размер основной заработной платы руководителя от предприятия (при

его наличии) рассчитывается по следующей формуле (5.9):

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}}, \quad (5.9)$$

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

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

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле (5.10):

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (5.10)$$

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

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

$F_{\text{д}}$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

Баланс рабочего времени приведен в таблице 5.15.

Таблица 5.15 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Научный руководитель проекта	Бакалавр	Консультант
Календарное число дней	110	110	110
Количество нерабочих дней	27	27	27
- выходные	20	20	20
- праздничные	7	7	7
Потери рабочего времени			
- отпуск	0	0	14
- невыход по болезни	5	10	0
Действительный годовой фонд рабочего времени	78	73	69

Месячный должностной оклад работника рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (5.11)$$

где  $Z_{\text{тс}}$  – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

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

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

$k_{\text{р}}$  – районный коэффициент.

Численность исследователей равна пяти. В исследовательскую

группу входит руководитель (преподаватель), консультанты по основной работе, социальной ответственности и финансовому менеджменту, а также студент. Для расчетов принято: должностной оклад руководителя (преподавателя), согласно доступным данным составляет 25400 рубля в месяц; должностной оклад консультантов по разделам – 12130 рублей; стипендия студента-бакалавра составляет 2800 рублей в месяц; коэффициент доплат и надбавок  $k_d = 0,15$ ; районный коэффициент для Томска  $k_p = 1,3$ ; премиальный коэффициент  $k_{пр} = 0,3$ .

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 5.16.

Таблица 5.16 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	$Z_{тс}$ , руб.	$k_{пр}$	$k_d$	$k_p$	$Z_m$ , руб.	$Z_{дн}$ , руб.	$T_p$ , раб. дн.	$Z_{осн}$ , руб.
Руководитель	25 400	0,3	0,15	1,3	47 879	1943	78	151 554
Консультант	12 130	0,3	0,15	1,3	22 865	928	69	64 032
Консультант ЭЧ	12 130	0,3	0,15	1,3	22 865	928	69	64 032
Консультант ОТ	12 130	0,3	0,15	1,3	22 865	928	69	64 032
Бакалавр	2 800	0,3	0,15	1,3	5 278	214	73	15 622
<b>ИТОГО</b>								<b>359 272</b>

#### 5.3.4.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле (5.12):

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн}, \quad (5.12)$$

где  $k_{доп}$  – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимается равным 0,12 – 0,15). Коэффициент дополнительной заработной платы принимаем равным 0,13.

Расчетные данные по дополнительной и общей заработной плате представим в сводной таблице 5.17:

Таблица 5.17 – Общая заработная плата исполнителей

Исполнитель	З <sub>осн</sub> , руб.	З <sub>доп</sub> , руб.	З <sub>зп</sub> , руб.
Руководитель	151 554	19 702	171 256
Консультант	64 032	8 324	72 356
Консультант ЭЧ	64 032	8 324	72 356
Консультант ОТ	64 032	8 324	72 356
Бакалавр	15 622	2 031	17 653

### 5.3.4.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы (5.13):

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (5.13)$$

где  $k_{\text{внеб}}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды.

На 2014 г. в соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 №212-ФЗ на основании пункта 1 ст.58 закона №212-ФЗ для учреждений осуществляющих образовательную и научную деятельность водится пониженная ставка –27,1%. Отчисления во внебюджетные фонды представлены в табличной форме (таблица 5.18).

Таблица 5.18 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.
Руководитель	151 554	19 702
Консультант	64 032	8 324
Консультант ЭЧ	64 032	8 324
Консультант ОТ	64 032	8 324
Бакалавр	15 622	2 031
$k_{\text{внеб}}$		27,1 %
Итого		<b>110 019</b>

### 5.3.4.6 Расчет затрат на научные и производственные командировки

В период проведения исследовательской работы в рамках ВКР, научных и производственных командировок произведено не было.

### 5.3.4.7 Контрагентные расходы

Контрагентные расходы включают затраты, связанные с выполнением каких-либо работ по теме сторонними организациями (контрагентами, субподрядчиками). Работы и услуги, предоставленные сторонними организациями, отражены в таблице 5.19.

Таблица 5.19 – Контрагентные расходы на исследовательскую работу

Наименование оказанной услуги	Количество проб для анализа, шт.	Цена единицы товара (услуги), руб.	Общая стоимость, руб.
1. Анализ на общее содержание азота (CHNS-анализатор)	4	3 100	12 400
2. ИК-спектроскопия	6	1 600	9 600
3. ПМР	4	3 600	14 400
4. Молекулярная масса	4	580	2 320
5. Потенциметрическое титрование	8	750	6 000
ИТОГО			<b>44 720</b>

### 5.3.4.8 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие пункты расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые

и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле (5.14):

$$Z_{\text{накл}} = (\text{сумма статей } 1 \div 7) \cdot k_{\text{нр}}, \quad (5.14)$$

где  $k_{\text{нр}}$  – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%.

Таблица 5.20 – Накладные расходы

Наименование статей расхода	Сумма расхода на статью, руб.		$\Sigma$ расходов, руб.	$Z_{\text{накл}}$ , руб.
1. Материальные затраты НТИ	12 689	ИТОГО (сумма статей 1÷7)	1 105 818	176 931
2. Затраты на спец. оборудование	532 413			
3. Основная заработная плата	359 272			
4. Дополнительная заработная плата	46 705			
5. Отчисления во внебюджетные фонды	110 019			
6. Затраты на командировки	-			
7. Контрагентные расходы	44 720			

Накладные расходы по проекту составили 176 931 руб.

#### **5.3.4.9 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта**

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы (темы) является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной

организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 5.21.

Таблица 5.21 – Расчет бюджета затрат НИИ

Наименование статьи	Сумма, руб.	Примечание
1. Расчет материальных затрат НИИ	12 689	Пункт 5.3.4.1
2. Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	532 413	Пункт 5.3.4.2
3. Основная заработная плата исполнителей темы	359 272	Пункт 5.3.4.3
4. Дополнительная заработная плата исполнителей темы	46 705	Пункт 5.3.4.4
5. Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)	110 019	Пункт 5.3.4.5
6. Расчет затрат на научные и производственные командировки	-	Пункт 5.3.4.6
7. Контрагентные расходы	44 720	Пункт 5.3.4.7
8. Накладные расходы	176 931	16 % от суммы 1÷7 статей
9. Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта	1 282 749	Сумма статей 1÷8

Бюджет затрат на научно-исследовательский проект длительностью в 4 месяца, учитывая степень задействования каждого сотрудника составила 1 282 749 рублей.

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

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности. Интегральный финансовый показатель разработки определяется по формуле (5.15):

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (5.15)$$

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

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

$\Phi_{\text{max}}$  – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Интегральный финансовый показатель разработки для данной работы равен 1, в силу того что стоимость  $i$ -го варианта исполнения численно равна максимальной стоимости исполнения работы.

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

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i, \quad (5.16)$$

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

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

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

$n$  – число параметров сравнения.

Интегральный показатель эффективности данного варианта исполнения разработки определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя и численно определяется по формуле (5.16). Расчет

интегрального показателя проводился на основании данных, представленных в таблице 5.22, где «Исп.1» - это, непосредственно, поставленный в ходе выполнения ВКР, эксперимент.

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

Таблица 5.22 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии \ Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Исп. 1
1. Удобство в эксплуатации	0,05	4
2. Надежность	0,15	5
3. Экспрессность	0,2	5
4. Мягкость условий проведения	0,13	5
5. Полнота выделения АО	0,15	5
6. Трудоемкость внедрения	0,1	4
7. Экологичность	0,05	4
8. Себестоимость	0,17	4
ИТОГО	1	4,63

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле (5.17):

$$I_{испi} = \frac{I_{p-испi}}{I_{финр}}, \quad (5.17)$$

$$I_{испi} = \frac{4,63}{1} = 4,63.$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант по формуле (5.18):

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{исп.1}}}{I_{\text{исп.2}}}, \quad (5.18)$$

Ниже представлена таблица 5.23, определяющая эффективность проекта, где «Исп.1» - это, непосредственно, поставленный в ходе выполнения ВКР, эксперимент.

Таблица 5.23 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп.1
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,63
3	Интегральный показатель эффективности	4,63
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1

#### **Выводы по разделу:**

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

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

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

## Глава 6. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

Трудовая активность человека, во многом определяется условиями, в которых ему приходится работать. Обеспечение безопасности жизни и здоровья трудящихся в процессе трудовой деятельности является одним из национальных приоритетов в целях сохранения людских ресурсов. К условиям труда, прежде всего, относится рабочее место и рабочее пространство. При выполнении исследования азотистых оснований наиболее важными являются разделы, посвященные рабочему месту. Работник должен быть проинформирован об условиях и охране труда на рабочем месте, о существующем риске повреждения здоровья, а также о мерах по защите от воздействия вредных или опасных производственных факторов. В разделе проанализированы вопросы, по организации рабочего места в соответствии с нормами производственной санитарии, но техники производственной безопасности и охраны окружающей среды, рассмотрено рабочее место, на котором проводились научно-исследовательские работы по теме выпускной работы.

Объектом исследования данной работы является методики определения содержания азоторганических соединений в пробах нефтяных дистиллятов.

Материалом данного исследования выступает нефтяная фракция с пределами выкипания 350 – 500 °С, вакуумный газойль в исходном состоянии и после проведения процесса гидроочистки.

Метод, используемый для анализа, позволяет определить качественный и количественный состав азотистых соединений, содержащихся в образцах.

Данная дипломная работа выполнялась в аудиториях 129 и 134, расположенной на первом этаже учебного корпуса номер 2 Томского политехнического университета, а также кабинете 517, расположенном на 5 этаже Института химии нефти СО РАН. Рабочая зона представляет собой

аудиторию, оборудованную системами отопления и кондиционирования воздуха. Освещение рабочего места комбинированное – сочетание естественного света из окон и искусственного.

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

В данном разделе рассмотрены специальные правовые нормы трудового законодательства и их особенности, применимые к условиям научно-исследовательского проекта по определению качественного и количественного состава азотистых оснований, содержащихся в образцах исходного и гидроочищенного вакуумного газойля.

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

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

Основным документом, устанавливающим государственные гарантии трудовых прав и свобод граждан, является "Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197-ФЗ.

Согласно ТК РФ, N 19 -ФЗ каждый работник аудиторий 129 и 134, 2 корпуса ТПУ, имеет право на:

- место для работы, соответствующее требованиям охраны труда;

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

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

особых температурных условиях или связанных с загрязнением» (зарегистрировано в Минюсте России 26.02.2015 N 36213), а также молоко или другие равноценные пищевые продукты. По желанию работника выдача молока может заменяться компенсационными выплатами.

### **6.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны**

Одним из факторов комфортности рабочей среды является организация рабочего места. Рабочее место – это часть помещения предприятия (организации), имеющая площадь и объем, достаточный для размещения инженера и необходимого оборудования (рабочего стола, стула, контрольно-измерительных приборов, а также справочных и рабочих материалов, инструментов, вычислительной техники и т.д.).

Рассмотрим более подробно организацию рабочего места сотрудника. Правильная организация рабочего места оказывает непосредственное влияние на производительность труда.

Рабочее место в аудиториях 129 и 134, 2 корпуса Отделения химической инженерии ТПУ должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.032-78 «Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования», а также всем требованиям, представленным в разделе 6.2.1. Рабочее место в совокупности представляет собой лабораторный стол и вытяжной шкаф. Технологический процесс включает в себя следующие виды работ: работу с нефтью, с растворителями, работу с оборудованием.

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

Лабораторный столы имеют гладкие поверхности из материалов, не сорбирующих вредные вещества, и легко поддаются очистке.

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

## **6.2 Производственная безопасность**

Работа в химической лаборатории регулируется техникой безопасности предприятия и требует соблюдения предписанных норм. В рамках данного раздела с точки зрения социальной ответственности целесообразно рассмотреть вредные и опасные факторы, которые могут возникать при работе, а также требования по организации рабочего места.

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

Производственная безопасность представляет собой систему организационных мероприятий и технических средств, уменьшающих вероятность воздействия на персонал опасных производственных факторов, вредных воздействий технологических процессов, энергии, средств, предметов, условий и режимов труда до приемлемого уровня. Необходимо выявить вредные и опасные производственные факторы, которые могут возникать при проведении исследования. Выбор факторов производится с использованием ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные

факторы. Классификация». Перечень основных факторов, характерных для проектируемой производственной среды представлен в виде таблицы:

Таблица 6.1 - Опасные и вредные факторы при выполнении работ по разработке

Источник фактора, наименование вида работ	Факторы (по ГОСТ 12.0.003-2015)		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
1) Анализ АО ВГ; 2) Работа с растворителями; 3) Работа с оборудованием; 4) Работа с нефтяными образцами.	1. Неудовлетворительный микроклимат; 2. Повышенный уровень шума; 3. Недостаточная освещенность рабочей зоны; 4. Неудовлетворительная работа системы вентиляции; 5. Нервно-психические перегрузки; 6. Перегрузка зрительного аппарата.	7. Поражение электрическим током; 8. Пожаровзрывоопасность на объектах; 9. Утечка токсичных и вредных веществ.	СанПиН 2.2.4.548-96; ГОСТ 12.1.003-2014; СНиП 23-05-95; СНиП 41-01-2003; ГОСТ 12.0.003-2015; ГОСТ 12.1.019-2017; ГОСТ 12.1.004-91; ГОСТ 12.1.005-88; ГН 2.2.5.3532-18.

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

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

При проведении исследования азоторганических соединений в аудитории 129, 2 корпуса ТПУ, основными источниками потенциально вредных и опасных производственных факторов (ОВПФ) являются работа с растворителями и образцами, а также общие условия организации работы. Далее представлены описания вредных и опасных факторов представленных выше в таблице 6.1.

## 1. Неудовлетворительный микроклимат:

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

Для создания и автоматического поддержания в аудиториях 129 и 134, 2 корпуса ТПУ независимо от наружных условий оптимальных показателей микроклимата в холодное время года используется система центрального отопления, в теплое время года применяется система местного кондиционирования воздуха. На рабочем месте осуществляется постоянный контроль показателей температуры и влажности воздуха с помощью термогигрометра. При необходимости проводятся проветривания помещений.

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

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

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

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

## **2. Повышенный уровень шума:**

Человек, работающий в условиях длительного шумового воздействия, испытывает раздражительность, головную боль, головокружение, снижение памяти, повышенную утомляемость. Все это может привести не только к неправильному выполнению лабораторных испытаний, но и негативным воздействиям на здоровье сотрудника. Нарушения слуха – проблема не только здоровья отдельного работника, но и безопасности труда как его самого, так и третьих лиц. В качестве средств индивидуальной защиты для органов слуха от шума и вибрации применяются наушники, беруши.

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

## **3. Недостаточная освещенность рабочей зоны:**

Большое значение для создания благоприятных условий труда имеет рациональное освещение. Недостаточное освещение рабочего места затрудняет проведение работ, ведет к снижению производительности труда и может явиться причиной несчастных случаев.

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

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

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

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

#### **4. Неудовлетворительная работа системы вентиляции:**

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

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

#### **5. Нервно-психические перегрузки:**

К нервно-психическим перегрузкам во время работы в лаборатории могут привести умственное перенапряжение, шум, физическая усталость, работа мелкой моторики, большой объем работ, высокие требования к

скорости и качеству исполнения, работа с опасными веществами, конфликты в коллективе и другие факторы.

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

#### **6. Перегрузка зрительного аппарата:**

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

#### **7. Поражение электрическим током:**

При нормальном режиме работы оборудования опасность электропоражения невелика, однако возможны аварийные режимы работы оборудования. Источник возникновения фактора: электрооборудование. Воздействие фактора на организм человека: термические ожоги, механические повреждения тканей и органов, изменение состава крови.

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

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

## **8. Пожаровзрыво-опасность на объектах:**

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

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

## **9. Утечка токсичных и вредных веществ:**

Так как рабочее место располагается в химико-аналитической лаборатории, необходимо уделить внимание нормам ПДК вредных химических веществ. Класс опасности вещества определяется по таблице ПДК по ГН 2.2.5.1313-03.

Источник возникновения фактора: работа с едкими и токсичными летучими веществами. Источником возникновения утечки токсичных и вредных веществ в атмосферу лаборатории может стать поломка вытяжки, некачественные колбы для хранения образцов и другие.

Воздействие фактора на организм человека. При вдыхании: тошнота, головные боли, при длительном воздействии возможно возникновение хронических заболеваний. При попадании на кожу: раздражение (нефть и нефтепродукты) или химические ожоги (концентрированные кислоты, щелочи). Согласно ГН рабочая зона представляет собой пространство высотой до двух метров над уровнем пола или площади, на которой находятся места постоянного или временного пребывания работающих. Данные о ПДК и общий характер воздействия приведены в приложении Ж.

### **6.3 Экологическая безопасность**

В данном разделе рассмотрено возможное воздействие данного исследования и его реализация на окружающую среду, с выявлением предполагаемых источников загрязнения. В ходе проведения экспериментальной части ВКР возможно загрязнения атмосферы, литосферы и гидросферы.

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

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

*Литосфера:* Опасные отходы собирают в специальных контейнерах, соблюдая установленное законодательство. Для сбора каждого типа отхода необходимо использовать специальные контейнеры, их предоставляет университет. Эти контейнеры возвращают в место хранения опасных отходов, причем контейнеры нельзя наполнять более чем на 90% (чтобы избежать разливов при транспортировке). Контейнеры необходимо запечатать и соответствующим образом подписать. В противном случае утилизирующие компании не примут эти контейнеры.

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

Если объект исследования в большей степени будет загрязнять литосферу, то при проведении эксперимента есть необходимость использования различных легколетучих жидкостей, газа, а также проточной

водой. Отсюда следует, что процесс исследования будет оказывать негативное влияние на атмосферу и гидросферу.

**Атмосфера:** Воздух производственных помещений загрязняется выбросами технологического оборудования или при проведении технологических процессов без локализации отходящих веществ. Удаляемый из помещения вентиляционный воздух может стать причиной загрязнения атмосферного воздуха. Реализуются следующие варианты защиты атмосферного воздуха:

- вывод токсических веществ из помещения общеобменной вентиляцией;
- локализация токсичных веществ в зоне их образования местной вентиляцией, очистка загрязненного воздуха в специальных фильтрах.

**Гидросфера:** Сточные воды представляют собой любые жидкости, которые выливают в раковину. В идеальном случае они содержат только воду. В ежедневной практике они обычно включают водные растворы, которые предварительно нейтрализуют до рН от 6 до 8, и не содержат тяжелых металлов. В процессе утилизации сточных вод должны соблюдаться предельные концентрации, принятые для бытовых сточных вод. Необходимо подчиняться установленным правилам, которые запрещают разбавлять сточные воды с целью достижения предельно допустимых концентраций. Если пороговые величины превышены в два раза, это может повлечь судебное преследование. В канализацию можно сливать только разрешенные вещества, которые не относятся к опасным веществам; вещества, сливаемые в канализацию, должны быть безопасными для окружающей среды и не создавать технологических помех при работе станций водоочистки.

## **6.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

В данном подразделе представлен анализ возможных чрезвычайных ситуаций, которые могут возникнуть при проведении исследования проб вакуумного газойля на предмет содержания различных азоторганических соединений.

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

Согласно ГОСТ Р 22.0.02-94 ЧС – это обстановка на определенной территории или акватории, сложившаяся в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы, стихийного или иного бедствия, которые могут повлечь или повлекли за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей или окружающей природной среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей.

Ниже представлены возможные чрезвычайные ситуации, которые может инициировать объект исследования:

- Техногенного характера (аварийная ситуации в лаборатории);
- Социального характера (террористический акт).

Наиболее типичной и опасной является ЧС техногенного характера.

Самый вероятный тип ЧС который может произойти в лаборатории – разлив и возгорание нефтяного топлива при соприкосновении с огнем или реагентами для самовоспламенения.

Превентивные меры по предупреждению пожара для всех помещений лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

Пожарная безопасность – это единый комплекс организационных, технических, режимных и эксплуатационных мероприятий по

предупреждению пожаров и взрывов. Лаборатория относится к производствам категории П-3 (по СП 12.13130.2009).

Таблица 6.4 - Категории помещений по взрывопожарной опасности

Категория помещения	Характеристика веществ и материалов, находящихся (обращающихся) в помещении
П-3	П-3 - зоны, расположенные вне помещений, в которых обращаются горючие жидкости с температурой вспышки паров более 61° С или твердые горючие вещества.

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

Ниже представлены возможные чрезвычайные ситуации, которые может возникнуть при внедрении данного исследования в производство:

- Техногенного характера (аварийная ситуации);
- Социального характера (террористический акт);
- Стихийного характера (лесные пожары, наводнения, ураганные ветры).

Также наиболее типичной ЧС будет являться ситуация техногенного характера, теоретически вызванная выходом из строя отсеков с хранением нефтяного топлива, самовозгоранием, пожаром на производстве.

Под пожарной профилактикой понимается обучение пожарной технике безопасности и комплекс мероприятий, направленных на предупреждение пожаров. В каждой лаборатории должна быть составлена инструкция по пожарной безопасности, в которой указываются обязанности каждого работника по предупреждению пожаров и принятию необходимых мер к быстрой их ликвидации. Мероприятия по предотвращению чрезвычайных ситуаций представлены ниже согласно ГОСТу 22.0.04-97:

- Систематическая диагностика оборудования;
- Обслуживание и ремонт вентиляторов, вытяжных шкафов, осветительных приборов;
- Наличие современных сигнализаций и приборов контроля в помещении для исследования;
- Систематический инструктаж персонала;
- Планы поддержания рабочего состояния лаборатории после чрезвычайной ситуации или катастрофы;
- План реагирования в случае террористических действий.

В помещении лаборатории должны быть первичные средства пожаротушения. К ним относятся:

- переносные и передвижные огнетушители;
- пожарные краны и средства обеспечения их использования;
- пожарный инвентарь (ломы, багры, лопаты, ведра и т.д.);
- противопожарное полотно для изоляции очага возгорания.

При возникновении пожара обслуживающему персоналу необходимо:

- производство остановить, на щите нажав кнопку “стоп”, что приведет к автоматической отработке программы “стоп”;
- локализовать очаг возгорания, соблюдая все необходимые меры безопасности, сообщить начальнику смены, позвонить по телефону 01;
- тушение электрооборудование и электропроводки осуществляется только после их обесточивания, либо использовать углекислотный огнетушитель.

В аварийных ситуациях, когда атмосфера лаборатории внезапно оказывается зараженной ядовитыми парами или газами, оставаться в помещении для ликвидации последствий аварии только в противогазе, при отключенных нагревательных приборах. После деактивации помещение необходимо проветрить. При возникновении пожара

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

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

### **ВЫВОД:**

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

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения выпускной квалификационной работы был исследован процесс гидроочистки вакуумного газойля. Для того, чтобы охарактеризовать всю сумму нефтяных АО, была освоена методика выделения низко- и высокомолекулярных соединений азотистых оснований, а также методы их характеристики, позволяющие выявить закономерности в структурных особенностях соединений нефтепродуктов различного типа.

С использованием методов элементного, функционального анализа, криоскопии в бензоле, ИК-спектроскопий и СГА проведено сравнительное исследование состава и структуры азотсодержащих концентратов, рафинатов и непосредственно самих образцов вакуумного газойля.

Сравнение аналогичных по способу выделения концентратов исходного и гидроочищенного ВГ показывает, что одноименные концентраты представлены примерно схожим набором соединений с некоторыми различиями в их алкильном замещении.

Установлено, что азотистые соединения, входящие в состав нефтепродукта, по большей части представлены бензохинолинами и хинолинами, а также их алкилпроизводными гомологами. Помимо структур, содержащих только один гетероэлемент, в составе вакуумного газойля также существуют полициклические соединения с несколькими гетероатомами, например, бензотеофенохинолин.

Описаны основные принципы построения математических моделей и обоснован механизм построения математической модели для данного процесса. Разработана кинетическая модель процесса гидроочистки ВГ, представляющая собой систему дифференциальных уравнений первого порядка. Кинетическая модель процесса является основой для создания программного обеспечения компьютерного моделирования, предназначенной для расчета и прогнозирования оптимального технологического режима работы промышленных установок.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Ахметов С. А. Лекции по технологии глубокой переработки нефти в моторные топлива : [учебное пособие] / С. А. Ахметов. – Спб. : Недра, 2007. – 314 с.

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

3 Топливный регион [Электронный ресурс]. — Режим доступа: URL: <https://www.topreg.ru/informatsiya/stati-i-obzori/primenenie-vakuumnogo-gazoilya>. (дата обращения: 17.04.2021).

4 Вакуумный газойль, ВГО [Электронный ресурс] // Meleda, 2012. – URL:[http://www.meleda.com.ua/vakuumnyu\\_gazoil\\_vgo.html](http://www.meleda.com.ua/vakuumnyu_gazoil_vgo.html) (дата обращения: 17.04.2021).

5 Дик П. П. Ni-Mo катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, обеспечивающие высокий выход дизельной фракции: дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.15. - Институт катализа им. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, 2016 – 136 с.

6 Behbehani H. Determination of organic sulfur compound types in vacuum gas oils using GC-FID-SCD method / Behbehani H., Andari M. K. // *Petroleum science and technology*. – 2000. – Vol. 18. – P. 51–61.

7 Nour Shafil El-Gendy. Handbook of refinery desulfurization / Nour Shafil El-Gendy, James G. Speight. – CRC Press, 2016. – 476 с.

8 Al-Hajji A. A. Characterization of nitrogen and sulfur compounds in hydrocracking feedstocks by fourier transform ion cyclotron mass spectrometry / Al-Hajji A. A., Muller H., Koseoglu O. R. // *Oil & gas science technology*. – 2008. – Vol. 63(1). – P. 115–128.

9 Суханов В. П. Переработка нефти: Учебник для средних и проф.-техн. учебных заведений / В. П. Суханов. – 2-е изд. – М. : Высшая школа, 1979. – 335 с.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

19 Торломоева А.Э. Химический состав нефти Крапивинского месторождения / А.Э. Торломоева, Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, Т.А.

Сагаченко // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – Т. 326. – № 2. – С. 48–55.

20 Glaucia H. C., Prado, Yuan R., Klerk A. Energy Fuels. 2017. V. 31. P. 14.

21 Ганеева Ю.М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Г.В. Романов // Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – № 10. – С. 1034–1050.

22 Нефть, как она есть [Электронный ресурс] // Азотсодержащие соединения нефти. URL: <https://petrodigest.ru/info/neft/elementnyj-sostav-nefti/azot-v-nefti> (дата обращения: 14.04.2021).

23 Na L., Xiaoliang M., Qingfang Z., Chunshan S. Energy Fuels. 2010. V. 24. № 10. P. 55.

24 Гетероатомные соединения нефти [Электронный ресурс] // Студенческая библиотека онлайн. URL: [https://studbooks.net/2295239/matematika\\_himiya\\_fizika/azotistye\\_soedineniya\\_n\\_eftey](https://studbooks.net/2295239/matematika_himiya_fizika/azotistye_soedineniya_n_eftey) (дата обращения 14.05.21).

25 Герасимова Н.Н. Азотсодержащие основания смол тяжёлой нефти Усинского месторождения / Н.Н. Герасимова, А.С. Классен, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24. – № 6. – С. 739–744.

26 Дезактивирующее влияние азотистых соединений на превращения модельных углеводородов и реального сырья в условиях каталитического крекинга / Т.В. Бобкова, В.П. Доронин, О.В. Потапенко, Т.П. Сорокина, Н.М. Островский // Катализ в промышленности. – 2014. – № 2. – С. 40–45.

27 Багрий Е.И. Нефтехимия и защита окружающей среды / Е.И. Багрий, А.И. Нехаев // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39. – № 2. – С. 83–97.

28 Камьянов В.Ф. Гетероатомные компоненты нефтей / В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов, В.И. Титов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 238 с.

29 Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Бейко О.А., Огородников В.Д. /Выделение и фракционирование азотистых оснований из нефти. Издательство «Наука» Москва 1987 г. Том 27, № 1, стр. 32-38.

30 Определение азота в нефтях и нефтепродуктах микрометодом Дюма. Н.Н. Безингер, Г.Д. Гальперн, Т. И. Овечкина. Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных, - Издательство «Академия наук СССР» Москва 1960. с. 132-140.

31 Ноллет Лео М. Л. Анализ воды. Справочник: Пер. с англ./ Лео М. Л. Ноллет. Санкт-Петербург : Профессия, 2012. 919 с.

32 Чумаченко М. Н. Новый метод одновременного определения углерода, водорода и азота с применением газовой хроматографии / М. Н. Чумаченко, И.Е. Пахомова. // Доклады АН СССР, 1966. Т. 170. - Вып. 125. - с. 125 -127.

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

34 Современные методы исследования нефтей: справочно-методическое пособие / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянка, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.

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

36 Жоров, Ю. М. Моделирование физико-химических процессовнефтепереработки и нефтехимии / Ю. М. Жоров. — Москва : Химия, 1978. - 376 с.

37 Поляков А.А. Состав и строение углеводородных и гетероатомных компонентов вакуумного газойля нефти месторождения Тенгиз. Поляков А.А., Семанюк Р.Н., Коган Л.О., Гольдштейн К.Р., Токарев М.И., Мурадова

Р.Д., Дунаевский Ю.М., Рабинович А.С., Лебедевская В.Г. // Проблемы химии нефти: Сб. науч. тр. / под ред. Г.Ф. Большакова. – Новосибирск: Наука, 1992. – С. 133-137.

38 Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. Математическое описание процессов: учебное пособие. – М.: Химия, 1973. – 223 с.

39 Видяев И.Г., Серикова Г.Н., Гаврикова Н.А. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.А. Гаврикова, Н.В. Шаповалова, Л.Р. Тухватулина З.В. Креницына; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 36 с.

**Приложение А**  
**Схема установки гидроочистки вакуумного газойля**

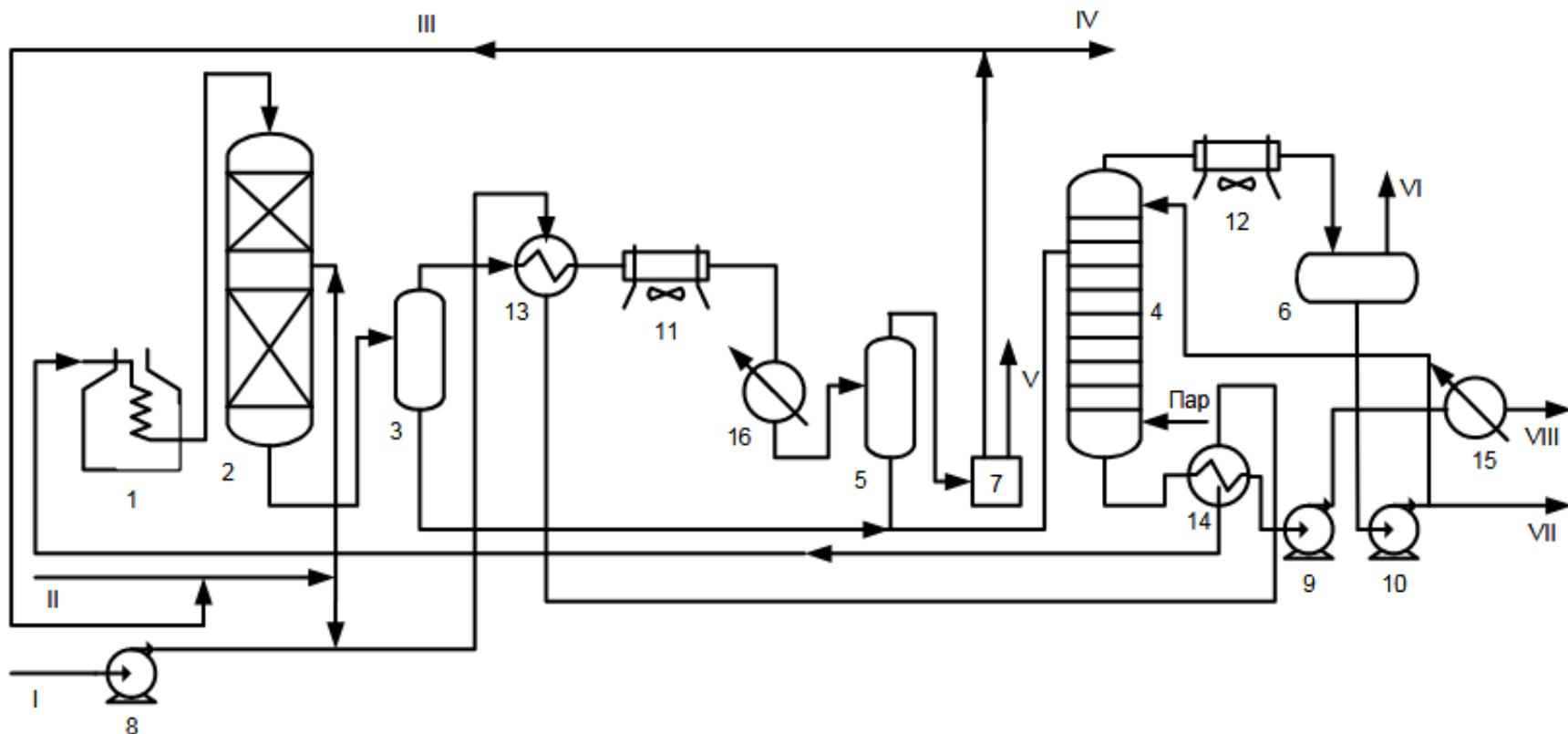


Рисунок А.1 – Принципиальная схема гидроочистки вакуумного газойля:

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

**Приложение Б**  
Кривые потенциометрического титрования



Рисунок Б.1 – Кривая потенциометрического титрования  $N_{\text{осн.}}$  в исходном ВГ

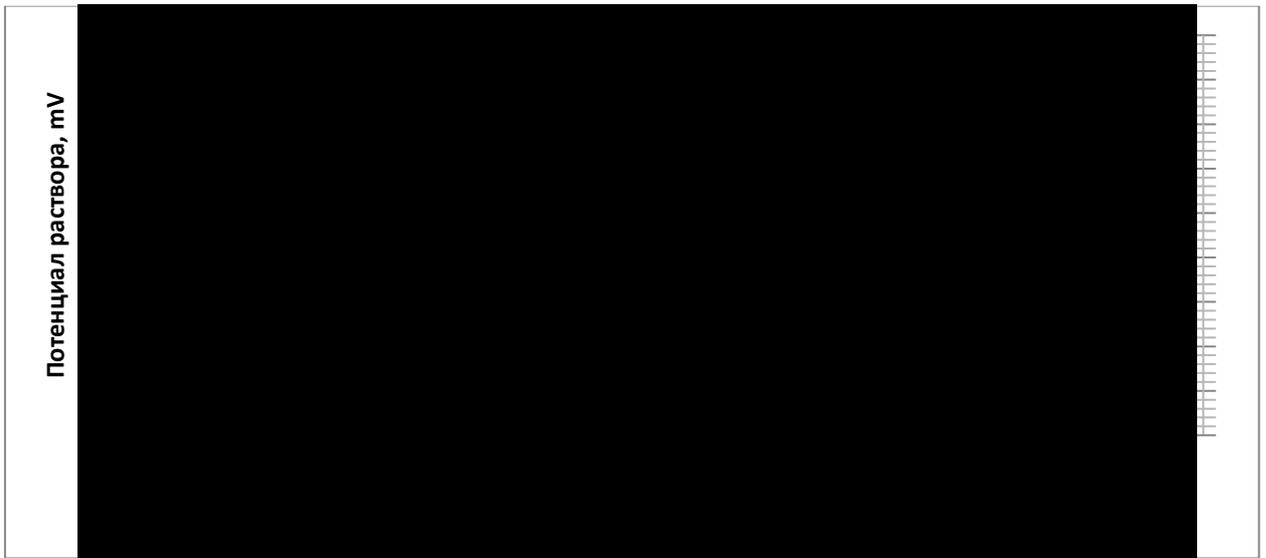


Рисунок Б.2 – Кривая потенциометрического титрования  $N_{\text{осн.}}$  в ГВГ



Рисунок Б.3 – Кривая потенциметрического титрования  $N_{\text{осн.}}$  в рафинате исходного ВГ



Рисунок Б.4 – Кривая потенциметрического титрования  $N_{\text{осн.}}$  в рафинате ГВГ



Рисунок Б.5 – Кривая потенциметрического титрования  $N_{очн.}$  в К-1  
исходного ВГ



Рисунок Б.6 – Кривая потенциметрического титрования  $N_{очн.}$  в К-2  
исходного ВГ

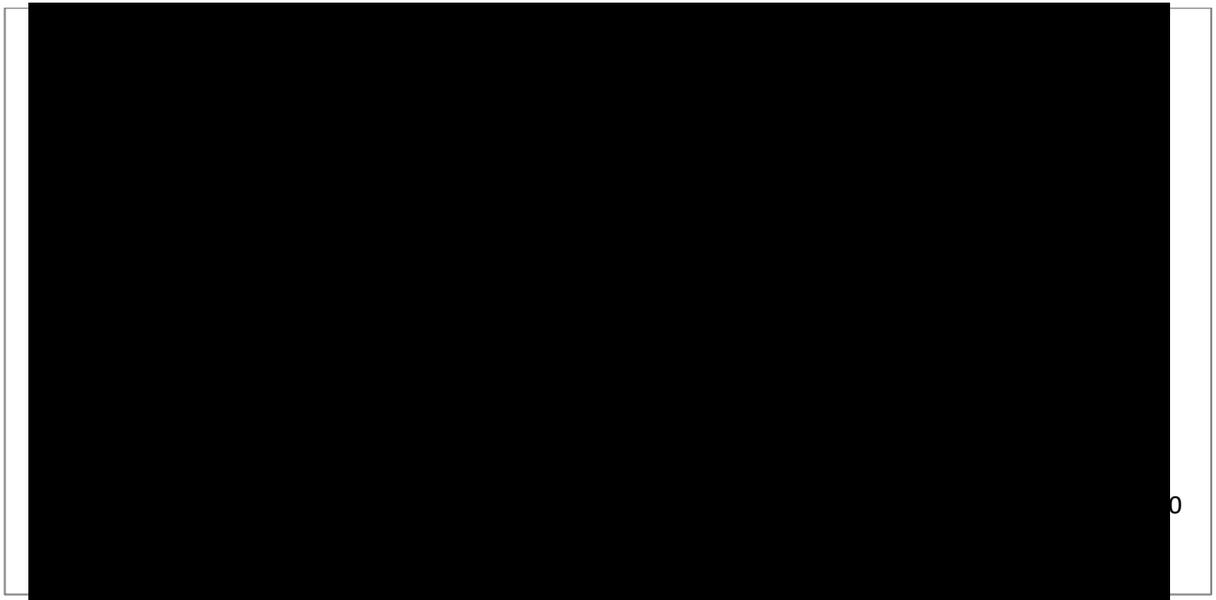


Рисунок Б.7 – Кривая потенциметрического титрования  $N_{\text{осн.}}$  в К-1 ГВГ

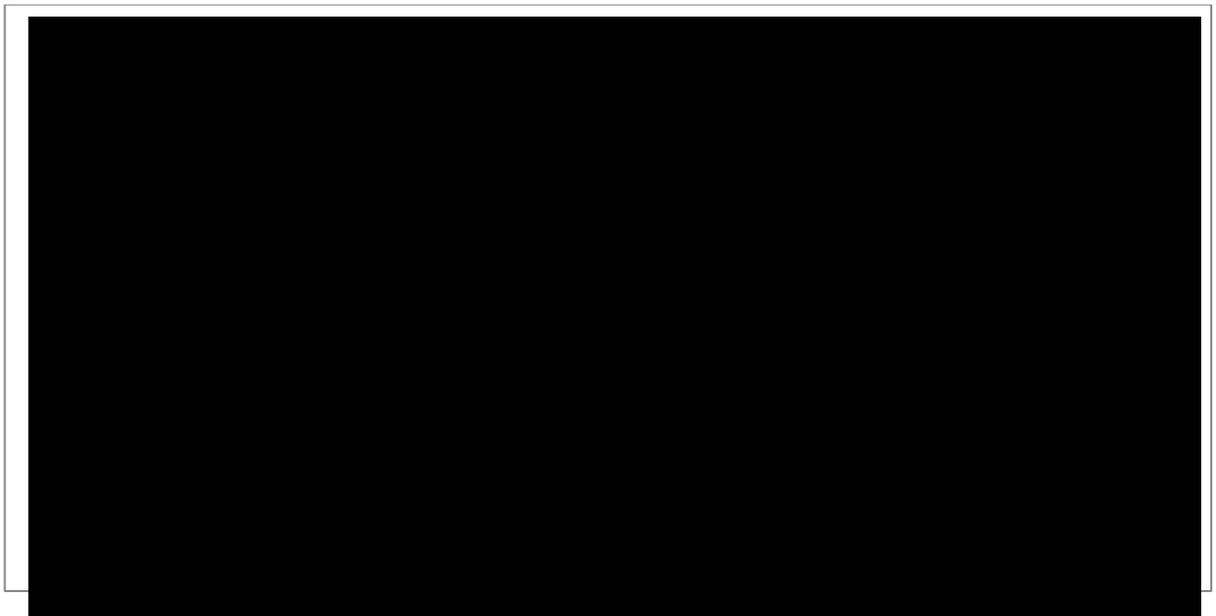


Рисунок Б.8 – Кривая потенциметрического титрования  $N_{\text{осн.}}$  в К-2 ГВГ

## Приложение В

Таблица В.1 – Результаты определения ММ концентратов образцов ВГ, а.е.м.

Образец	Вес бюкса, г			Навеска, г		Температура застывания, °С		ΔТ Депрессия температуры
	Пустого	С пробой	С бензолом и пробой	Проба	Бензол	Бензол	Бензол с пробой	
К-1 исх. ВГ								
Молекулярная масса, а.е.м.			Средняя молекулярная масса, а.е.м.		Абсолютное расхождение между результатами, а.е.м			
$M_1 = 5$			$M_{cp} = \frac{M_1 + M_2}{2} =$ <span style="background-color: black; color: black;">                    </span>			$ M_1 - M_2  =$ <span style="background-color: black; color: black;">                    </span>		
$M_2 =$								
Образец	Вес бюкса, г			Навеска, г		Температура застывания, °С		ΔТ Депрессия температуры
К-2 исх. ВГ	Пустого	С пробой	С бензолом и пробой	Проба	Бензол	Бензол	Бензол с пробой	
К-2 исх. ВГ								
Молекулярная масса, а.е.м.			Средняя молекулярная масса, а.е.м.		Абсолютное расхождение между результатами, а.е.м			
Образец	Вес бюкса, г			Навеска, г		Температура застывания, °С		ΔТ Депрессия температуры
К-1 ГВГ	Пустого	С пробой	С бензолом и пробой	Проба	Бензол	Бензол	Бензол с пробой	
К-1 ГВГ								
Молекулярная масса, а.е.м.			Средняя молекулярная масса, а.е.м.		Абсолютное расхождение между результатами, а.е.м.			
Образец	Вес бюкса, г			Навеска, г		Температура застывания, °С		ΔТ Депрессия температуры
К-2 ГВГ	Пустого	С пробой	С бензолом и пробой	Проба	Бензол	Бензол	Бензол с пробой	
К-2 ГВГ								
Молекулярная масса, а.е.м.			Средняя молекулярная масса, а.е.м.		Абсолютное расхождение между результатами, а.е.м.			

**Приложение Г**  
Результаты ИК-спектрометрии

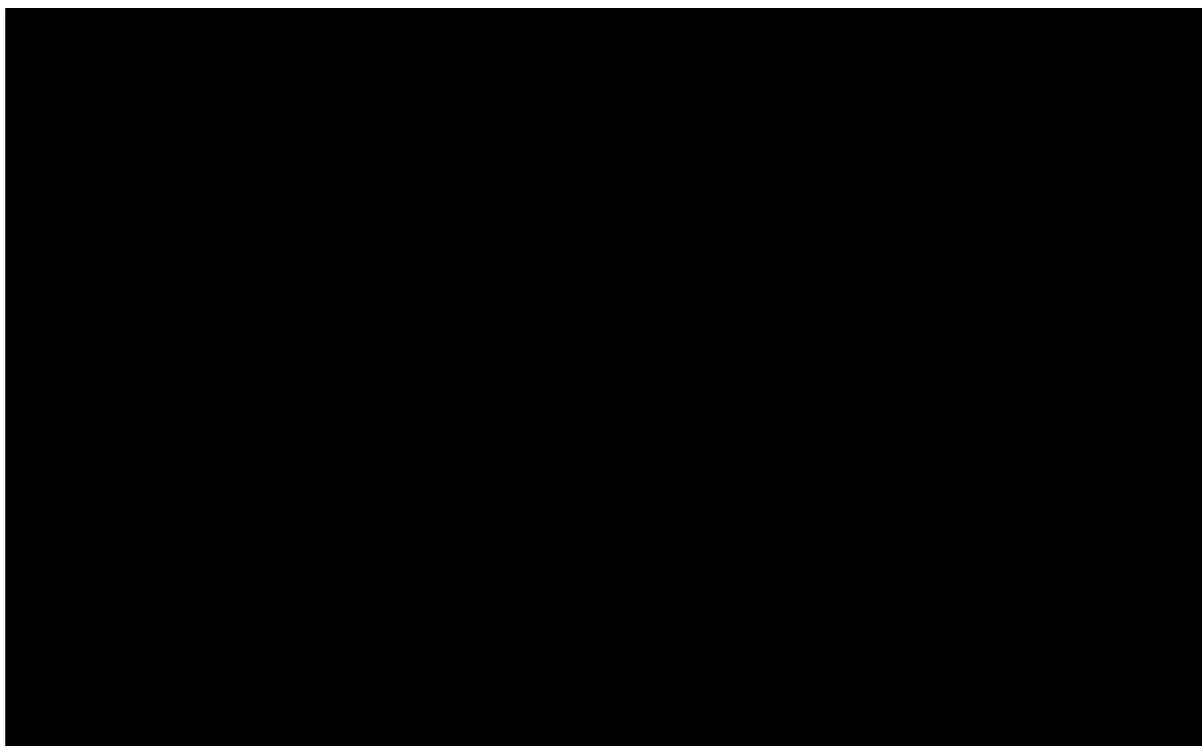


Рисунок Г.1 – ИК-спектр исходного ВГ



Рисунок Г.2 – ИК-с [REDACTED]

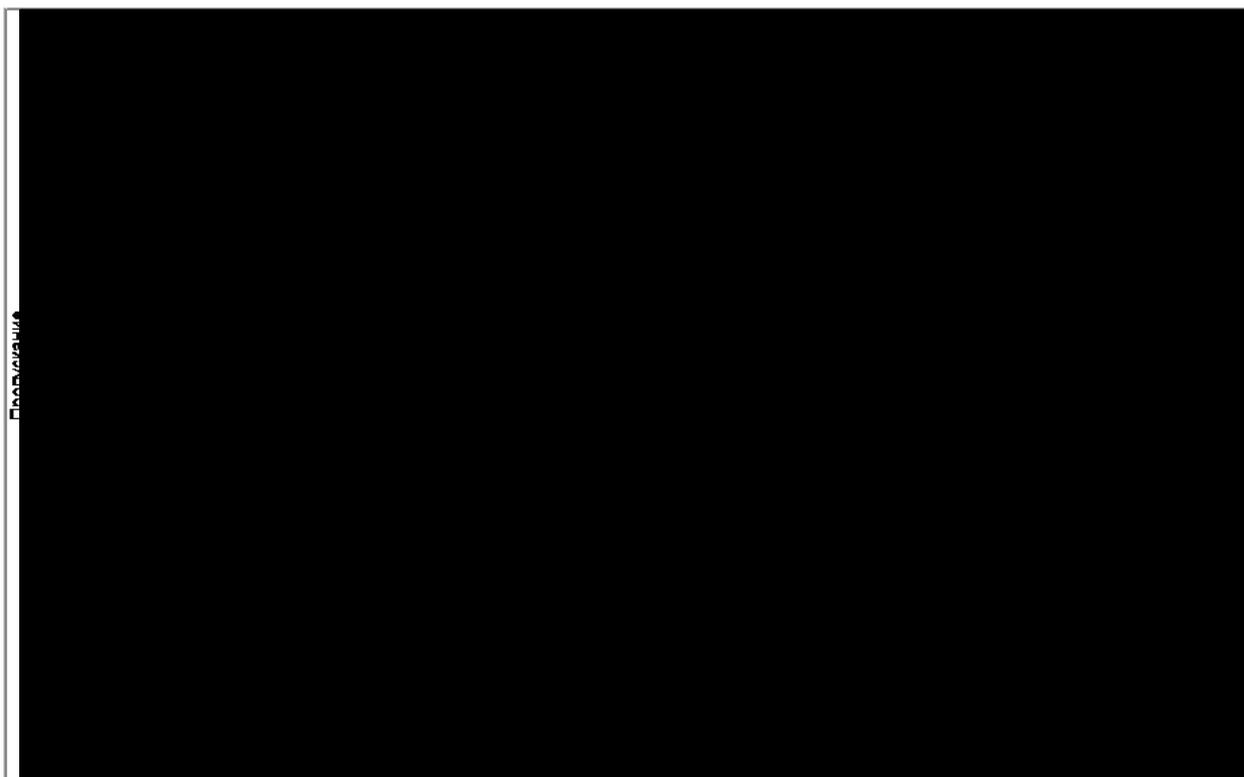


Рисунок Г.3 – ИК-спектр К-2 исходного ВГ



Рисунок Г.4 – ИК-спектр К-1 ГВГ

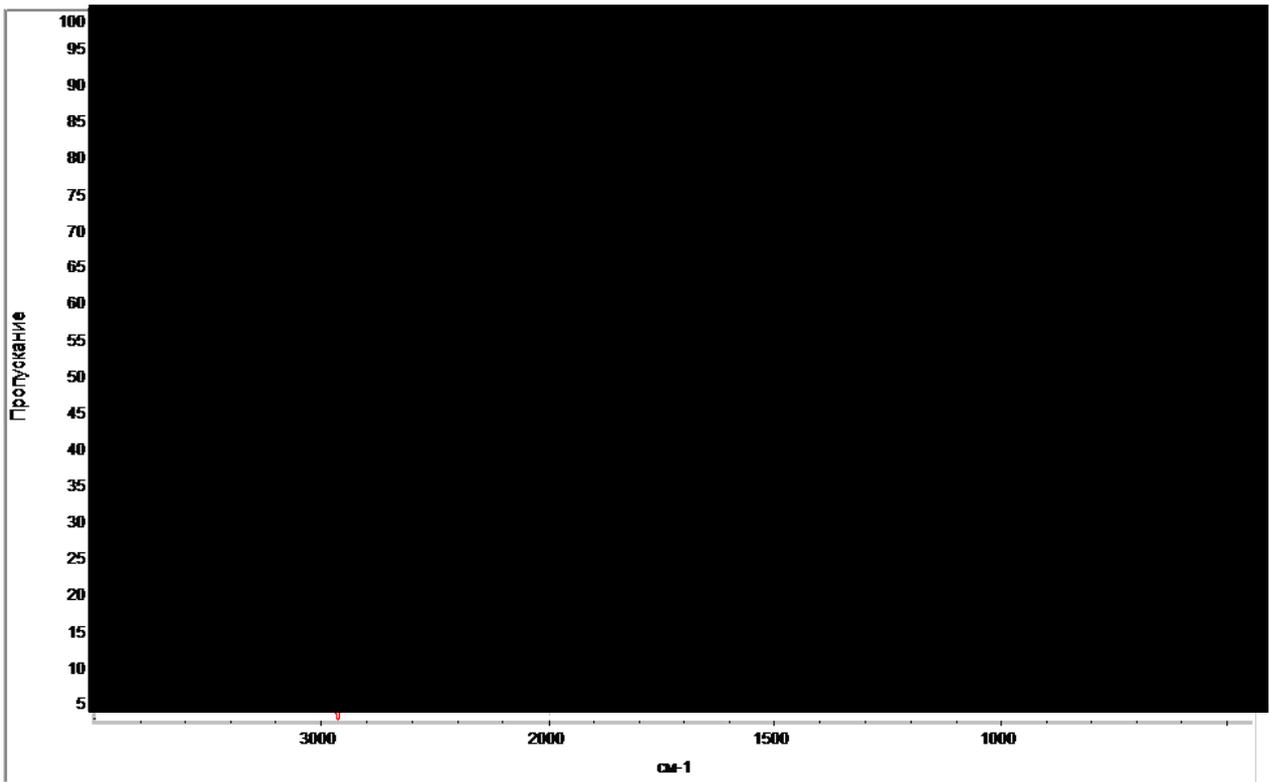


Рисунок Г.5 – ИК-спектр К-2 ГВГ

## Приложение Д

Таблица Д.1 – Кинетическая модель процесса гидроочистки ВГ

№	Группа веществ	Зависимость концентрации веществ от времени
1	Хинолин	$\frac{dC_{C_9H_7N}}{d\tau} = -k_1 \cdot C_{C_9H_7N} \cdot C_{H_2}^4$
2	Бензохинолин	$\frac{dC_{C_{13}H_9N}}{d\tau} = -k_2 \cdot C_{C_{13}H_9N} \cdot C_{H_2}^3$
3	МНБХ	$\frac{dC_{C_{17}H_{15}N}}{d\tau} = -k_3 \cdot C_{C_{17}H_{15}N} \cdot C_{H_2}^4$
4	ДБХ	$\frac{dC_{C_{17}H_{11}N}}{d\tau} = -k_4 \cdot C_{C_{17}H_{11}N} \cdot C_{H_2}^3$
5	Азапирен	$\frac{dC_{C_{15}H_9N}}{d\tau} = -2 \cdot k_5 \cdot C_{C_{15}H_9N}^2 \cdot C_{H_2}^7$
6	Бензоазапирен	$\frac{dC_{C_{18}H_{10}N}}{d\tau} = -2 \cdot k_6 \cdot C_{C_{18}H_{10}N}^2 \cdot C_{H_2}^7$
7	ТФХ	$\frac{dC_{C_{11}H_7NS}}{d\tau} = -k_7 \cdot C_{C_{11}H_7NS} \cdot C_{H_2}^7$
8	БТФХ	$\frac{dC_{C_{15}H_9NS}}{d\tau} = -k_8 \cdot C_{C_{15}H_9NS} \cdot C_{H_2}^6$
9	Углеводороды	$\frac{dC_{УВ}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{C_9H_7N} \cdot C_{H_2}^4 + k_2 \cdot C_{C_{13}H_9N} \cdot C_{H_2}^3 + k_3 \cdot C_{C_{17}H_{15}N} \cdot C_{H_2}^4 + k_4 \cdot C_{C_{17}H_{11}N} \cdot C_{H_2}^3 + 2 \cdot k_5 \cdot C_{C_{15}H_9N}^2 \cdot C_{H_2}^7 + 2 \cdot k_6 \cdot C_{C_{18}H_{10}N}^2 \cdot C_{H_2}^7 + k_7 \cdot C_{C_{11}H_7NS} \cdot C_{H_2}^7 + k_8 \cdot C_{C_{15}H_9NS} \cdot C_{H_2}^6$
10	Аммиак	$\frac{dC_{NH_3}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{C_9H_7N} \cdot C_{H_2}^4 + k_2 \cdot C_{C_{13}H_9N} \cdot C_{H_2}^3 + k_3 \cdot C_{C_{17}H_{15}N} \cdot C_{H_2}^4 + k_4 \cdot C_{C_{17}H_{11}N} \cdot C_{H_2}^3 + 2 \cdot k_5 \cdot C_{C_{15}H_9N}^2 \cdot C_{H_2}^7 + 2 \cdot k_6 \cdot C_{C_{18}H_{10}N}^2 \cdot C_{H_2}^7 + k_7 \cdot C_{C_{11}H_7NS} \cdot C_{H_2}^7 + k_8 \cdot C_{C_{15}H_9NS} \cdot C_{H_2}^6$
11	Сероводород	$\frac{dC_{H_2S}}{d\tau} = k_7 \cdot C_{C_{11}H_7NS} \cdot C_{H_2}^7 + k_8 \cdot C_{C_{15}H_9NS} \cdot C_{H_2}^6$
12	Водород	$\frac{dC_{H_2}}{d\tau} = -4 \cdot k_1 \cdot C_{C_9H_7N} \cdot C_{H_2}^4 - 3 \cdot k_2 \cdot C_{C_{13}H_9N} \cdot C_{H_2}^3 - 4 \cdot k_3 \cdot C_{C_{17}H_{15}N} \cdot C_{H_2}^4 - 3 \cdot k_4 \cdot C_{C_{17}H_{11}N} \cdot C_{H_2}^3 - 7 \cdot k_5 \cdot C_{C_{15}H_9N}^2 \cdot C_{H_2}^7 - 7 \cdot k_6 \cdot C_{C_{18}H_{10}N}^2 \cdot C_{H_2}^7 - 7 \cdot k_7 \cdot C_{C_{11}H_7NS} \cdot C_{H_2}^7 - 6 \cdot k_8 \cdot C_{C_{15}H_9NS} \cdot C_{H_2}^6$



## Приложение Ж

Таблица Ж.1 - Характеристики вредных веществ

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