

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

Институт природных ресурсов

Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология

Профиль Химическая технология топлива и газа

Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование кинетики превращения веществ в процессе гидроочистки дизельного топлива

УДК 665.75:665.658.2:544.4

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4Б	Клименко Виктория Викторовна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ХТТ и ХК	Кривцова Надежда Игоревна	к.т.н., доцент		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ме- неджмента	Креницына Зоя Васильевна	к.т.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ЭБЖ	Чулков Николай Александрович	к.т.н., доцент		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ХТТ и ХК	Юрьев Егор Михайлович	к.т.н.		

Томск – 2016 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Применять глубокие математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в области процессов химической технологии топлива и газа в профессиональной деятельности
P2	Ставить и решать инновационные задачи инженерного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии с учетом минимизации антропогенного воздействия на окружающую среду
P3	Разрабатывать технологические процессы, проектировать и использовать новые инструменты для обработки материалов и изделий, конкурентоспособных на мировом рынке
P4	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области разработки и оптимизации технологических процессов
P5	Внедрять и эксплуатировать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.
<i>Общекультурные компетенции</i>	
P6	Демонстрировать глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов инновационной профессиональной деятельности, компетентность в вопросах устойчивого развития
P7	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.
P8	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.
P9	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.

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

Институт природных ресурсов

Направление подготовки (специальность) «Химическая технология топлива и газа»

Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

_____ Юрьев Е.М.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

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

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4Б	Клименко Виктории Викторовне

Тема работы:

Исследование кинетики превращения веществ в процессе гидроочистки дизельного топлива	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	от 09.03.2016 №1750

Срок сдачи студентом выполненной работы:

27 мая 2016 г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе

(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.).

Фракция дизельного топлива (340, 360, 380 °С) с общим содержанием серы 1,430 % на промышленном катализаторе ГКД-202.

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Процесс гидроочистки дизельного топлива: основная технологическая схема, влияние технологических параметров на процесс, катализаторы, химизм и механизм процесса. Основные исследования катализаторов гидроочистки дизельного топлива. Постановка задачи исследования. Характеристика объектов исследования. Проведение процесса каталитической гидроочистки дизельного топлива. Изучение структурно-группового состава дизельной фракции. Нахождение кинетических параметров. Выводы.</p>
<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>доцент, к.т.н., Криницына Зоя Васильевна</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>доцент, к.т.н., Чулков Николай Александрович</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	
<p>Обзор литературы</p>	

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

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
<p>Доцент кафедры ХТТ и ХК</p>	<p>Кривцова Надежда Игоревна</p>	<p>к. т. н., доцент</p>		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
<p>2ДМ4Б</p>	<p>Клименко Виктория Викторовна</p>		

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

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4Б	Клименко Виктории Викторовне

Институт	ИПР	Кафедра	ХТТ и ХК
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	Химическая технология топлива и газа

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

<i>1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Материально-технические ресурсы – 35231,5 Энергетические ресурсы – 8607 Финансовые – 195 683 Человеческие ресурсы – 221476,9
<i>2. Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	Оксид алюминия – 1 кг Гексан – 1,2 л Этанол – 0,9 л Бензол – 0,8 л Серная кислота – 0,1 л Формалин – 0,1 л
<i>3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Общая система налогообложения – 30% налог во внебюджетные фонды

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<i>1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	Значение степени проработанности научного проекта $B_{\text{сум}}=48$ и уровня имеющихся знаний у разработчика $B_{\text{сум}}=55$ позволяет говорить о перспективности выше среднего готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации.
<i>2. Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	Составлен календарный план проекта, проведен расчет бюджета НИИ, составлен список возможных рисков
<i>3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	Определены ресурсная ($I_m=3,8$), финансовая ($I_f=0,88$) и экономическая ($I_s=4,7$) эффективность исследования, а также показатель эффективности разработки ($I_p=4,32$).

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений 2. Матрица SWOT 3. Альтернативы проведения НИ 4. График проведения и бюджет НИ 5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ	
---	--

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры менеджмента	Креницына Зоя Васильевна	к.т.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4Б	Клименко Виктория Викторовна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4Б	Клименко Викторнии Викторовне

Институт	ИПР	Кафедра	ХТТ и ХК
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	Химическая технология топлива и газа

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования: Гидроочистка дизельного топлива с общим содержанием серы 1,043 % мас., которую проводили на лабораторной каталитической установке, с целью определения значений констант скоростей превращения серосодержащих соединений и расчёта кинетических параметров

Исследование кинетики превращения веществ в процессе гидроочистки дизельного топлива. Работа проводилась в химической лаборатории кафедры ТПУ «Химической технологии топлива и кибернетики».

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Анализ выявленных вредных факторов:

*-физико – химическая природа фактора, его связь с разрабатываемой темой;
-действие вредных веществ на организм человека (дизельное топливо, оксид алюминия, этанол, гексан, бензол, серная кислота, формалин);
-приведение допустимых норм с необходимой размерностью (с ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ);
-предлагаемые средства защиты – индивидуальные защитные средства – одноразовые перчатки, халат, очки);*

2. Анализ выявленных опасных факторов:

*-термические опасности (муфельная печь, сушильный шкаф);
-электробезопасность (наличие химически активной и органической среды, разрушающей изоляцию и токоведущие части электрооборудования);
-пожаровзрывобезопасность (причины – наличие легковоспламеняющихся жидкостей, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения);*

3. Охрана окружающей среды:

*-анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы);
-анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы);*

4. Защита в чрезвычайных ситуациях:

*-перечень возможных ЧС на объекте;
-выбор наиболее типичной ЧС;*

	<ul style="list-style-type: none"> -разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; -разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС; -разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.
5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:	<ul style="list-style-type: none"> -специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; -организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.
Перечень графического материала:	
При необходимости представить эскизные графические материалы к расчётному заданию (обязательно для специалистов и магистров)	План эвакуации кафедры «Химической технологии топлива и химической кибернетики»

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ЭБЖ	Чулков Николай Александрович	к.т.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4Б	Клименко Виктория Викторовна		

Реферат

Выпускная квалификационная работа 146 с., 16 рисунков, 52 таблицы, 48 источников, 2 приложения.

Ключевые слова: дизельное топливо, гидроочистка, катализатор, сероорганические соединения, кинетическая модель.

Объектами исследования являются дизельное топливо с общим содержанием серы 1,430 %; алюмоникельмолибденовый катализатор ГКД-202.

Цель работы – изучение структурно группового состава дизельной фракции до и после процесса гидроочистки с целью нахождения кинетических параметров протекающих химических реакций.

В процессе исследования проводился процесс гидроочистки дизельного топлива и анализ полученных продуктов.

В результате исследования составлены схемы превращения серосодержащих соединений дизельной фракции, рассчитаны константы скоростей превращения сернистых соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива.

Область применения: исследование процесса гидроочистки дизельного топлива.

Экономическая эффективность работы основана на повышении эксплуатационных свойств катализатора гидроочистки и гидроочищенного дизельного топлива, а также его экологической чистоты.

В будущем планируется написание математической модели гидроочистки и компьютерной моделирующей системы с целью повышения точности рассчитываемых параметров, а также внедрение данного программного обеспечения в сфере улучшения технологии гидроочистки дизельного топлива.

Определения

В данной работе применены следующие термины с соответствующими определениями:

Адсорбция: Процесс поглощения газов, паров, веществ из раствора или газовой смеси поверхностным слоем жидкости или твердого тела — адсорбентом, используемый в химической технике для разделения и очистки веществ.

Активность: Характеристика катализатора, выражающая его свойство ускорять химическую реакцию.

Гидрогенизационные процессы: Процессы, которые используют для получения стабильных высокооктановых бензинов, улучшения качества дизельных и котельных топлив, а также смазочных масел.

Гидроочистка: Процесс химического превращения веществ под воздействием водорода при высоком давлении и температуре.

Катализатор: Химическое вещество, ускоряющее реакцию, но не входящее в состав продуктов реакции.

Экстракция: Способ извлечения вещества из раствора или сухой смеси с помощью подходящего растворителя.

Обозначения и сокращения

ВСГ – водородсодержащий газ;

ЖАХ – жидкостно-адсорбционная хроматография;

ГЖХ – газожидкостная хроматография;

ГКД-202 – алюмоникельмолибденовый катализатор;

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;

БТ – бензотиофен;

ДБТ – дибензотиофен;

СЧДТ – сверхчистое дизельное топливо;

ГДН – гидрогенизационная активность;

ГДС – гидродесульфуризация;

ПФД – пламенно-фотометрический детектор;

ИЖ – ионные жидкости.

Нормативные ссылки

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 22.0.05 – 97 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Техногенные чрезвычайные ситуации. Термины и определения.

ГОСТ 33 – 2000 Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости.

ГОСТ 305 – 82 Топливо дизельное. Технические условия.

ГОСТ 17310 – 2002 Газы. Пикнометрический метод определения плотности.

ГОСТ 51947 – 2002 «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии.

ГОСТ Р 52368 – 2005 Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия.

Оглавление

Введение.....	16
1 Общая характеристика процесса гидроочистки дизельного топлива	19
1.1 Химизм процесса.....	21
1.2 Технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива	25
1.3 Катализаторы, используемые в процессе гидроочистки дизельных фракций	30
1.3.1 Влияние метода приготовления катализатора на его активность.....	31
1.3.2 Исследование активности и свойств катализаторов гидроочистки на основе фосфидов переходных металлов.	34
1.3.3 Зависимость активности катализаторов гидроочистки дизельного топлива от содержания углерода.....	36
1.3.4 Зависимость активности катализаторов гидроочистки дизельного топлива от соотношения Co/Mo в CoMo/ Al ₂ O ₃ катализаторах гидроочистки	39
1.3.5 Влияние добавления гетерополисоединений (ГРК _S) типа Андерсона на активность катализаторов гидроочистки.....	40
1.4 Новый подход к глубокой десульфуризации дизельного топлива	42
1.5 Стандарты, регулирующие качество дизельного топлива.....	44
1.6 Ограничения по содержанию серы в Российской Федерации	47
2 Объект и методы исследования	50
2.1 Характеристика объекта исследования.....	50
2.2 Каталитическая гидроочистка дизельного топлива	52
2.2.1 Описание технологической схемы каталитической установки для исследования процессов в условиях повышенных давлений.....	52
2.2.2 Проведение процесса гидроочистки дизельного топлива	54
2.3 Физико-химические методы исследования	55
2.3.1 Определение общего содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии	55
2.3.2 Разделение углеводородных продуктов гидроочистки жидкостно-адсорбционной хроматографией	56
2.3.3 Анализ продуктов методом газо-жидкостной хроматографии	59
2.3.4 Определение структурно-группового состава дизельной фракции.....	59
2.4 Кинетическая модель процесса десульфирования дизельного топлива	60

2.4.1	Изменение содержания серы и сероорганических соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива	60
2.4.2	Кинетическая модель превращения сероорганических соединений	64
3.	Финансовый менеджмент и ресурсоэффективность	71
3.1	Введение.....	71
3.2	Предпроектный анализ	71
3.2.1	Потенциальные потребители результатов исследования	71
3.2.2	Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	72
3.2.2	SWOT-анализ	74
3.2.4	Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	79
3.2.5	Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования ...	80
3.3	Инициация проекта	81
3.3.1	Организационная структура проекта	82
3.3.2	Ограничения и допущения проекта.....	82
3.4	Планирование управления научно-техническим проектом.....	83
3.4.1.	Иерархическая структура работ проекта	83
3.4.2.	Контрольные события проекта	84
3.4.3.	План проекта.....	85
3.6.1.	Матрица ответственности	93
3.6.2	План управления коммуникациями проекта	94
3.6.3	Реестр рисков проекта	95
3.7	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	96
3.7.1	Оценка абсолютной эффективности исследования.....	96
3.7.2	Оценка сравнительной эффективности исследования	102
4	Социальная ответственность	106
4.1	Введение.....	106
4.2	Анализ опасных и вредных факторов	107
4.2.1	Вредные вещества	107
4.2.2	Освещение.....	110
4.2.3	Уровень шума	111
4.2.4	Микроклимат помещений	112

4.3 Анализ опасных факторов производственной среды.....	113
4.3.1 Термические опасности	113
4.3.2 Электробезопасность	114
4.3.3 Пожаровзрывоопасность	115
4.4 Охрана окружающей среды	116
4.4.1 Анализ воздействия выбросов лаборатории на атмосферу	116
4.4.2 Анализ воздействия сбросов лаборатории на гидросферу	117
4.5 Защита в чрезвычайных ситуациях	117
4.6 Правовое обеспечение	120
Заключение	121
Список публикаций.....	123
Список используемых источников.....	124
Приложение А	129
Приложение Б.....	146

Введение

Гидроочистка – процесс химического превращения веществ под воздействием водорода при высоком давлении и температуре с использованием катализатора. Данный процесс в общем смысле относится к гидрогенизационным процессам в нефтехимической технологии. Нефтяные фракции подвергаются гидроочистке с целью снижения содержания сернистых соединений в нефтепродуктах, включающих товарные бензины и дизельное топливо. Побочным эффектом данного процесса является насыщение непредельных углеводородов, снижение содержания смол, кислородсодержащих соединений, а также гидрокрекинг молекул углеводородов. Гидроочистка – один из наиболее распространённых процессов нефтепереработки и применяется практически на любом нефтеперерабатывающем заводе. Основные фракции нефти, подвергаемые процессу гидроочистки, включают:

- бензиновые фракции (прямогонные фракции и фракции каталитического крекинга);
- керосиновые фракции;
- вакуумный газойль;
- дизельное топливо различных марок.

В настоящее время гидрогенизационные процессы занимают ведущее положение среди вторичных процессов переработки нефтяного сырья, что продиктовано рядом обстоятельств, куда входят:

- непрерывное увеличение в общем мировом балансе нефтепереработки сернистых и вискосернистых нефтей;
- совершенствование и ужесточение регулирующих нормативов и международных стандартов, способствующих охране природы и обеспечивающих более высокое качество товарных нефтепродуктов;
- развивающаяся тенденция использования высокоактивных и высоко-селективных катализаторов в каталитических процессах нефтепереработки, что требует наличия предварительного гидрооблагораживания

сырья с целью удаления каталитических ядов, одним из которых являются сернистые соединения. Такими процессами, например, являются каталитический крекинг и каталитический риформинг. В данных процессах используются высокочувствительные к ядам дорогостоящие катализаторы, включая платиновые;

- необходимость углубления переработки нефти с целью увеличения выхода полезного продукта в связи с ограниченными запасами нефти на Земле.

Гидроочистка является объектом дискуссий во многих научно-технических изданиях, связанных с химической промышленностью. Многие исследователи проявляют повышенный интерес к разработке более совершенных и дешевых методов очистки топлив от серы, например, с помощью окислительных реакций [1].

Цель данной работы: Изучение структурно группового состава дизельной фракции до и после процесса гидроочистки с целью нахождения кинетических параметров протекающих химических реакций.

Задачи исследования:

1. Проведение процесса гидроочистки дизельного топлива на промышленном катализаторе;
2. Разделение углеводородных продуктов гидроочистки жидкостно-адсорбционной хроматографией;
3. Анализ продуктов методом газо-жидкостной хроматографии;
4. Формирование схемы превращения серосодержащих соединений дизельной фракции нефти;
5. Написание кинетической модели и нахождение кинетических параметров протекающих химических реакций.

Методы исследования: При выполнении работы использовались физико-химические методы исследования, в частности, метод жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии (ЖАХ) и газожидкостной хроматографии

(ГЖХ). Определение серы проводили методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Научная новизна работы: Проведен расчет констант скоростей превращения бензо- и дибензотиофеновых углеводородов на промышленном катализаторе ГКД-202, используемом на НПЗ ООО «КИНЕФ».

Практическая значимость результатов: Полученные результаты могут быть использованы для подбора температурной зависимости с целью достижения требуемой степени очистки, а также для написания математической модели реактора процесса гидроочистки на данном типе катализатора.

1 Общая характеристика процесса гидроочистки дизельного топлива

На протяжении более трех десятилетий, нефтеперерабатывающие компании во всем мире внедряют различные проекты на своих объектах для повышения качества транспортировки топлива с целью снижения выбросов продуктов сгорания. Одной из ключевых областей, представляющих интерес, является снижение содержания серы в дизельном топливе до очень минимальных значений [2]. В процессе гидроочистки нефтепродукты претерпевают ряд химических реакций с целью удаления гетероатомных соединений, таких как серосодержащие углеводороды. Впоследствии количество серы, содержащиеся в нефтепродуктах, таких как дизельное топливо, значительно уменьшается. Это обеспечивает более высокое качество топлива по современным стандартам и экологическим ограничениям. Кроме того, соединения серы могут быть ядом для дорогих катализаторов, используемых в последующих производственных процессах. Все эти моменты делают процесс гидроочистки очень сложным и в настоящее время применяется на любом нефтеперерабатывающем производстве [3,4].

Например, в 2009, Европейский союз ограничил общее содержание серы в бензинах и дизельных топливах до 10 % масс. [5]. В настоящее время водород может быть получен при низких затратах и в больших объемах с помощью парового риформинга, при этом процессы гидроочистки развиваются быстро [6].

С учетом этих условий актуальность процессов гидроочистки возрастает и заставляет более углубленно изучать этот процесс, включая разработку систем компьютерного моделирования, которые реализуют различные математические модели этого процесса [2].

Сырье и продукты в которых содержится сера, азот и ароматические углеводороды являются наиболее важными характеристиками, которые влияют на процесс гидроочистки дизельных топлив. Содержание азота в сырье имеет существенное влияние на требуемое рабочее давление для новой конструкции. Азот должен быть удален, чтобы быть на том же уровне, что и сера для того, чтобы

достичь сверхнизких значений [2]. Это означает, что катализатор насыщен и водород под некоторым давлением должен быть выбран в соответствии с процессом по удалению большого количества азота. Содержание ароматических углеводородов сырья будет регулировать содержание химического водорода при малых объемных скоростях и высоком парциальном давлении водорода, требуемом для очень низкого содержания серы в топливе. Как правило, крекинг-продукты могут быть в сырье ограничены цетановым индексом или удельным весом без значительного влияния на процесс гидроочистки. Во время реакций гидроочистки немного увеличивается удельный вес и цетановое число.

Средние дистилляты содержат различные типы соединений серы, в том числе меркаптаны, сульфиды, тиофены и различные ароматические соединения серы. Пространственно затрудненные дибензотиофены представляют собой группу ароматических соединений серы, которые являются наиболее трудноудаляемыми соединениями, когда как гидроочистка применяется с целью понижения содержания серы. Это особенно актуально для дизельного топлива, которое содержит значительное количество продуктов крекинга, такие как легкий газойль, который содержит большое количество ароматических соединений серы [2]. Эффективное удаление этих видов соединений требует адаптации катализаторов и условий процессов, а также рассмотрения других факторов, таких как сырье с содержанием азота и равновесие ароматических соединений.

Есть множество вопросов, которые рассматриваются в конструкции гидроочистки, в том числе [2]:

- параметры сырья и неустойчивость;
- другие требования к качеству продукции, особенно цетановое индекс;
- выбор катализатора;
- оптимизация процесса реактора к различным параметрам;
- требования к конструкции оборудования;
- надежность;
- уменьшение продуктов загрязнения;
- обработка некондиционного дизельного продукта.

Все эти факторы должны быть тщательно рассмотрены в ходе завершающей стадии разработки процесса.

В связи с высоким спросом во всем мире, при получении необходимого оборудования, доставка к производственному объекту может стать серьезной проблемой для любого проекта. Строительство и схема установки часто определяют поставку оборудования на длительный срок.

1.1 Химизм процесса

В отличие от других гидрогенизационных процессов гидроочистку осуществляют в сравнительно мягких условиях, поэтому превращение затрагивает, в основном, неуглеводородные компоненты. Для гидроочистки характерны следующие реакции [7,8,9]:

Реакции сернистых соединений.

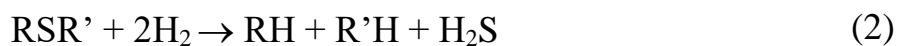
В результате реакций из сераорганических соединений образуется сероводород и углеводороды, строение которых зависит от строения исходных сернистых соединений.

1. Меркаптаны:

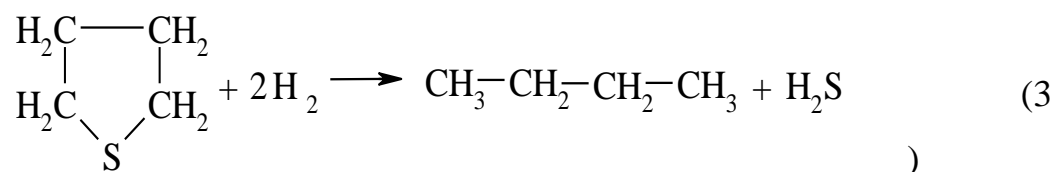


2. Сульфиды:

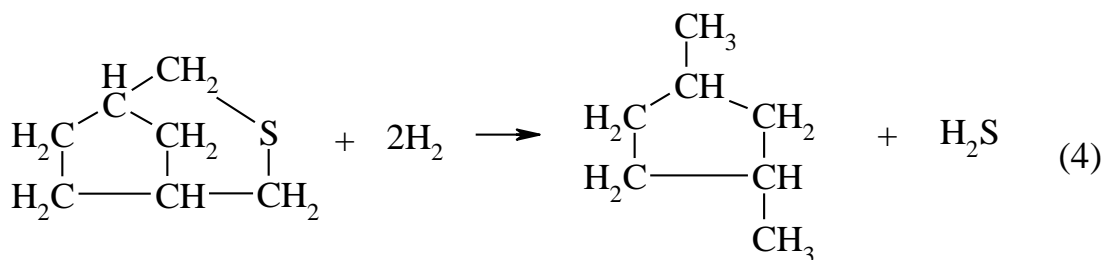
а) ациклические



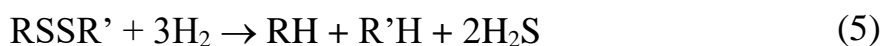
б) моноциклические



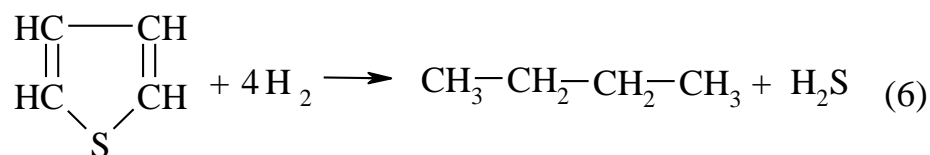
в) бициклические



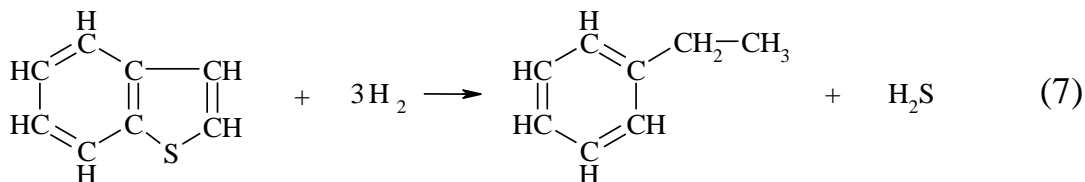
3. Дисульфиды:



4. Тиофены:



5. Бензотеофены:



Первичным является разрыв связи C-S и присоединение водорода к образовавшимся осколкам молекулы. Эти реакции протекают, практически не затрагивая связи C-C, то есть без заметной деструкции сырья.

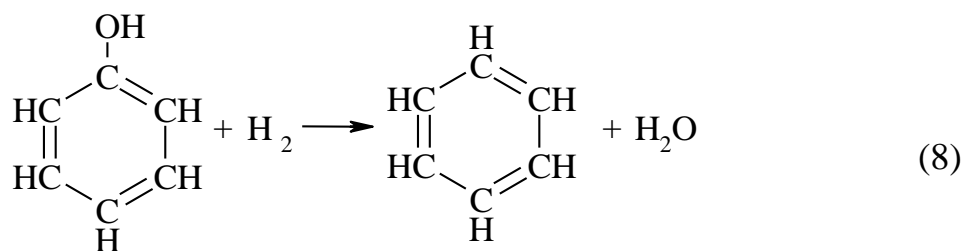
Устойчивость сернистых соединений возрастает в ряду [7,8,9]:

Меркаптаны → Дисульфиды → Сульфиды → Тиофаны → Тиофены

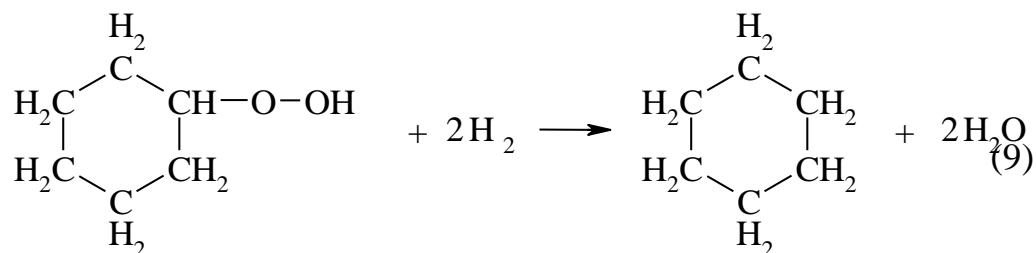
Реакции кислородных и азотистых соединений.

Кислород в среднекипящих фракциях нефтепродуктов может быть представлен соединениями спиртов, эфиров, фенолов и нафтеновых кислот.

1. Фенол:



2. Гидроперекись:



3. Гидроперекись гептана:



Азот в нефтепродуктах находится в основном в гетероциклах в виде производных пиррола и пиридина.

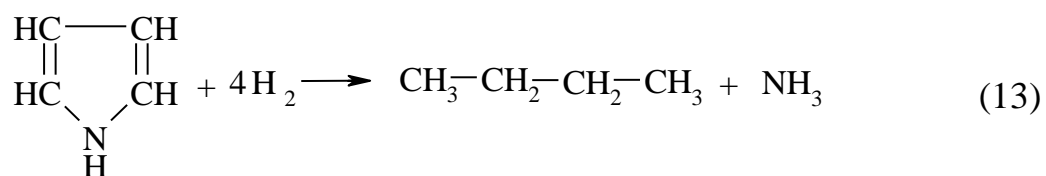
1. Легче всего гидрируются амины:



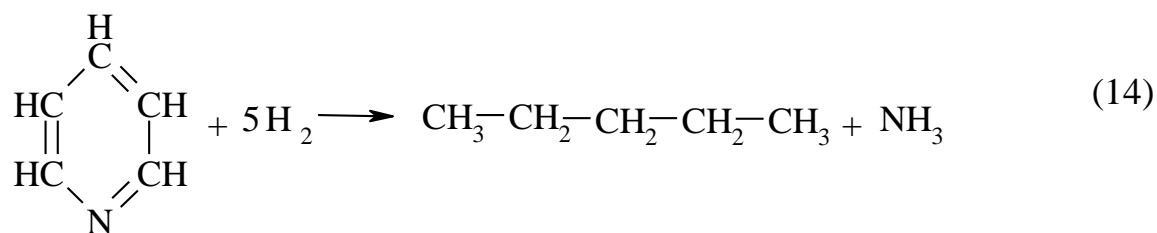
2. Анилин гидрируется труднее:



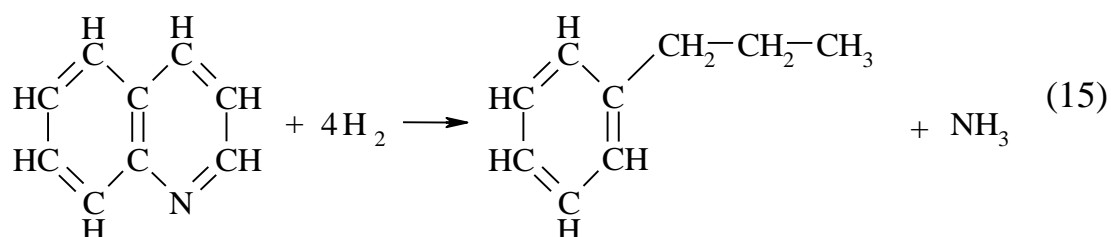
3. Пиррол.



4. Пиридин.



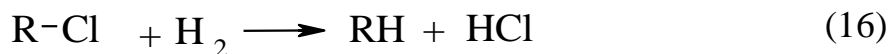
5. Хинолин.



Установлено, что пиридин, пиперидин, пиррол удаляются сравнительно легко; хинолин, м-крезол и анилин - более стойкие, особенно м-крезол.

Природа металлорганических соединений в различных нефтяных фракциях и их реакции в процессе гидроочистки изучены мало. Эти соединения разлагаются на активных центрах катализаторов с выделением свободного металла, который практически полностью отлагается на катализаторе, вследствие чего являются каталитическим ядом. Ванадий удаляется на 98-100 %, никель - на 93-98 % [9].

Гидрирование хлорорганических соединений.



Реакции углеводородов.

В процессе гидроочистки одновременно с реакциями сернистых, азотных и кислородных соединений протекают многочисленные реакции углеводородов:

- изомеризация парафиновых и нафтеновых углеводородов;
- насыщение непредельных;

- гидрокрекинг;
- гидрирование ароматических углеводородов и др.

Изомеризация парафиновых и нафтеновых углеводородов происходит при любых условиях обессеривания, интенсивность гидрокрекинга усиливается с повышением температуры и давления.

При более высоких температурах и низких давлениях происходит частичное дегидрирование нафтеновых и дегидроциклизация парафиновых углеводородов. В некоторых случаях гидрогенизационного обессеривания эти реакции могут служить источником получения водорода для реакций собственно обессеривания, т.е. обеспечивают протекание процесса автогидроочистки.

1.2 Технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива

В настоящее время установки гидроочистки дизельных фракций - это установки со стационарным слоем катализатора. Процесс, как правило, осуществляется в условиях, при которых 95-96 % масс. исходного сырья превращается в гидроочищенный продукт. Типовые проекты для гидроочистки дизельных фракций: Л-24-5, Л-24-6, Л-24-7, Л-24-8. Типовые мощности: 300 тыс. т/год, 600 тыс. т/год, 2000 тыс. т/год [10].

Основным способом обеспечения сверхнизкого содержания серы в дизельных фракциях на уровне 10 ppm считается сверхглубокая жёсткая гидроочистка, проводимая при высоких давлениях (до 9,0-10,0 МПа), температурах в диапазоне 320-400°C, при высоком расходе водорода и низких объёмных скоростях движения нефтепродуктов на алюмокобальтмолибденовых и алюмоникельмолибденовых катализаторах. Возможна также установка дополнительных реакторов, предварительного действия, гидрирования или гидроизомеризации и увеличения количества катализатора. Для повышения цетанового числа дизельных фракций, особенно в случае добавления в сырьё процесса гидроочистки дизельных дистиллятов лёгких газойлей термодеструктивных процессов, требуется

гидрирование полициклических и моноциклических ароматических углеводородов в насыщенные компоненты с последующим раскрытием колец.

Гидрирование может проводиться путем увеличения давления и количества водорода, участвующего в процессе, использования специальных катализаторов или гидрокрекинга. Развитие технологии процесса гидроочистки среднестиллятного сырья до содержания серы в гидрогенизате до 10 ppm идет в основном по двум направлениям. Первое направление – двухступенчатый процесс: на первой ступени осуществляется гидроочистка до остаточного содержания серы 50-100 ppm на алюмокобальтмолибденовых или алюмоникельмолибденовых катализаторах, а на второй ступени – дополнительное гидрирование ароматических углеводородов (деароматизация) в присутствии платинового катализатора. Процесс проводится при давлении 3-5 МПа, температуре 240-360°C, объёмной скорости подачи сырья 0,5-1,0 ч⁻¹. Второе направление - гидрирование непредельных и ароматических углеводородов с одновременным обессериванием фракции (может быть одноступенчатое и двухступенчатое) – проводится на никельмолибденовых или никельвольфрамовых катализаторах при давлении 5-10 МПа, температуре 320-420°C, объёмной скорости подачи сырья 0,5-1,0 ч⁻¹. Выбор схемы процесса гидрообессеривания зависит от необходимости улучшения цетанового числа и от существующих на НПЗ технологических потоков.

Типичным сырьём процесса гидроочистки дизельных топлив являются прямогонные дизельные фракции, выкипающие в пределах 180-330 °С, 180-360°C, 240-360 °С из нефтей с различным содержанием серы. В прямогонное сырьё допускается добавление дистиллятных фракций вторичного происхождения в количестве до 30 % масс. Большое содержание вторичных дистиллятов потребует специальных технологических изменений установки гидроочистки дизельных фракций.

Сырьё установки гидроочистки дизельной фракции должно поступать на установку одним из двух способов:

- напрямую, непосредственно с установки прямой перегонки нефти;

- из промежуточных резервуаров, где дизельная фракция хранится под давлением азотной «подушки» во избежание поликонденсации непредельных углеводородов, содержащихся в сырье (особенно при добавлении в сырьё лёгких газойлей вторичного происхождения), в результате контакта последнего с кислородом воздуха.

Характеристика сырья гидроочистки дизельных фракций представлена в таблице 1.

В сырье, поступающем на установку гидроочистки дизельной фракции, содержание влаги не должно превышать 0,02 – 0,03 % масс., так как повышенное содержание влаги влияет на прочность катализатора, усиливает интенсивность коррозии, нарушает нормальный режим работы стабилизационной колонны.

Таблица 1 - Характеристика сырья гидроочистки дизельных фракций

Показатели	Дизельные фракции		
	230-350°C, (малосерни- стая нефть)	230-350°C, (сернистая нефть)	240-350°C, (высокосер- нистая нефть)
Плотность при 20°C, кг/м ³	855	850	858
Фракционный состав, °C:			
н.к.	230	230	242
10 % об.	250	250	262
50 % об.	280	280	287
90 % об.	325	335	322
96 % об	350	360	340
Цетановое число	50	52	50
Температура, °C:			
вспышки	Не ниже 90	90	-
застывания	-15,0	-11	-9
Иодное число, г. I ₂ на 100 г сырья	2,4	2,4	3,7
Содержание, % масс.:			
Серы общей	0,75	1,2-1,4	2,41
Серы меркаптановой	0,0003	-	-

Сырьё установки гидроочистки дизельного топлива не должно содержать также механических примесей, так как, попадая в реактор, они скапливаются на катализаторе, снижая тем самым эффективность его работы и увеличивая перепад давления в реакционной зоне.

Процесс гидроочистки дизельных фракций осуществляется по схеме с циркулирующим водородосодержащем газом (ВСГ), что позволяет легко поддерживать постоянное соотношение «H₂/сырьё» в рекомендуемых пределах и проводить газовоздушную регенерацию катализатора [11,12].

Типичная установка гидроочистки изображена на рисунке 1. Сырьё, поступающее на установку, смешивается с ВСГ, проходит сырьевые теплообменники Т-1 и печь П-1, а затем подается в реакторы Р-1 и Р-2, где происходят реакции разложения гетероциклических соединений и гидрирование непредельных углеводородов. Продукты реакции через сырьевые теплообменники и холодильник Х-1 поступают в сепаратор высокого давления С-1. Циркулирующий ВСГ отделяется и направляется на очистку от сероводорода. После очистки газ компрессором ПК-1 возвращается в систему циркуляции. Для поддержания заданной концентрации водорода часть циркулирующего газа отводят в заводскую топливную сеть. Гидрогенизат из сепаратора С-1 направляется в сепаратор низкого давления С-2, в котором выделяется растворенный углеводородный газ. Из сепаратора С-2 гидрогенизат поступает в колонну стабилизации К-1, с верха которой уходят пары бензина-отгона и газ. Сконденсировавшийся в конденсаторе-холодильнике ВХ-1 и охладившийся в холодильнике Х-2 бензин-отгон отделяется в сепараторе С-3 от газа и подается на очистку от сероводорода.

Газ стабилизации. Выделившийся в С-3. Используется как топливо для собственных печей установки. Стабильный продукт с низа колонны К-1 через теплообменник Т-3 выводится с установки.

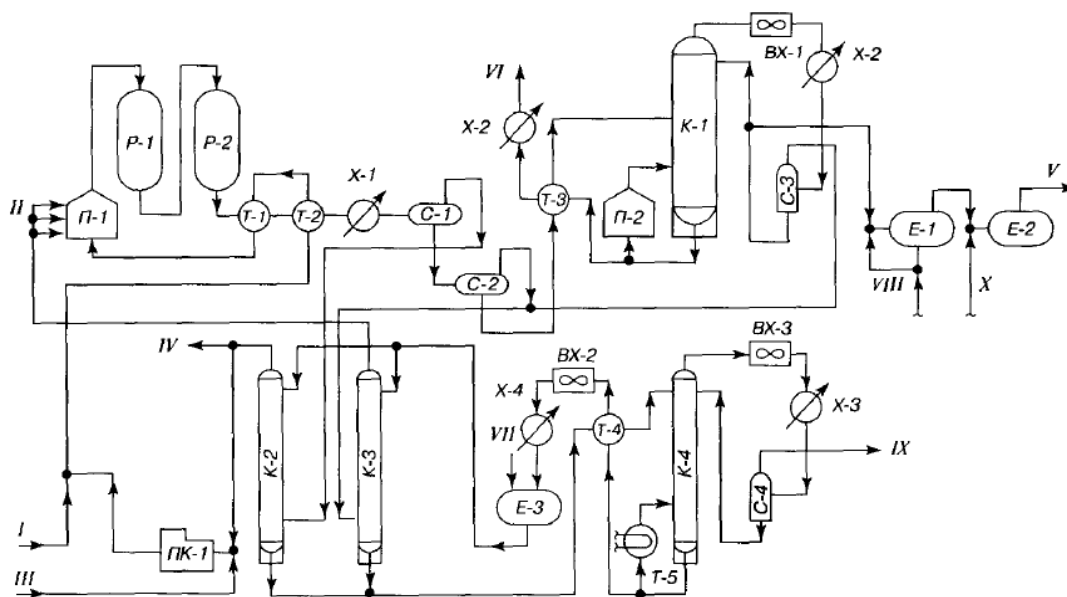


Рисунок 1 – Схема установки гидроочистки дизельной фракции

I – сырье; *II* – углеводородный газ; *III* – свежий водородсодержащий газ; *IV* – отдаваемый водородсодержащий газ; *V* – бензин; *VI* – гидроочищенное топливо; *VII* – моноэтаноламин; *VIII* – щелочь; *IX* – сероводород; *X* – вода.

Примечание. *A* – цилиндрический с аксиальным потоком; *Д* – корпус из двухслойного металла; *Н* – с нисходящим потоком; *В* – с восходящим потоком.

Реакторное оборудование для каждой технологической установки проектируется по индивидуальным проектам. Для характеристики реакторов используются следующие показатели: производительность, геометрические размеры и форма, расчетные технологические параметры.

В настоящее время установки гидроочистки дизельных фракций - это установки со стационарным слоем катализатора в реакторе. Температура в таком реакторе наиболее низкая в начале реакционной зоны (по ходу движения сырья) и достигает наиболее высокого значения на выходе. Процесс, как правило, осуществляется в условиях, при которых 95-96 % масс. исходного сырья превращается в гидроочищенный продукт [12].

1.3 Катализаторы, использующиеся в процессе гидроочистки дизельных фракций

Катализаторы играют важную роль в гидроочистке, повышая скорость конкретных реакций.

Различные металлы являются активными катализаторами гидрирования; наибольший интерес представляют никель, палладий, платина, кобальт, железо, медь и хромит меди. Специальные составы первых трех активны при комнатной температуре и атмосферном давлении. Металлические катализаторы легко отравляются серосодержащими и мышьякосодержащими соединениями, и даже другими металлами. Чтобы избежать такого отравления, как правило, часто используют менее эффективные, но более устойчивые оксиды или сульфиды металлов, таких как вольфрам, кобальт, хром или молибден.

Кроме того, отравление катализаторов может быть сведено к минимуму путем умеренного гидрирования иона, чтобы удалить азот, кислород и серу из исходного сырья в присутствии более устойчивых катализаторов, таких как кобальт-молибден-оксид алюминия (Co -Mo -Al₂O₃).

Носителем катализаторов обычно выступает оксид алюминия с высокой площадью поверхности (100-300 м² / г), CoO-MoO₃ / Al₂O₃ и NiO-MoO₃ / Al₂O₃ обычно используемые катализаторы NiW / Al₂O₃ имеет специальное применение. Молибден и вольфрам являются активными компонентами десульфуризации. Никель или кобальт действуют в качестве промотора, повышая активность катализатора. В некоторых реакциях, таких как насыщения ароматических углеводородов и повышение цетанового числа, при поддержке благородных металлов (Pt / Pd) используются в чистой реакционной среде.

Активация катализаторов:

- катализаторы гидроочистки поставляются в виде оксида, и эти катализаторы должны быть активированы до начала процесса;

- активное состояние этих катализаторов, которые в основном Mo, W, Ni, Co, или комбинации этих металлов на оксиде алюминия в форме сульфидов;
- сульфидирование катализатора осуществляется как шаг активации при запуске;
- сульфидирования выполняется в присутствии жидких веществ, таких, как ДМДС (диметил дисульфид) или сероводорода;
- сульфидирование является экзотермическим процессом, и, следовательно, оказывает существенное влияние на тип активных центров и, таким образом, на активность катализатора и его стабильность.

1.3.1 Влияние метода приготовления катализатора на его активность

Во всем мире переработчики решают проблемы обеспечения транспортировки чистого топлива, удовлетворяющего все более жестким экологическим требованиям [13,14]. В частности, сейчас очень желательно обессеривание дизельного топлива, потому что сера может оказывать неблагоприятное воздействие на продолжительность срока службы каталитического преобразователя обработки выхлопных газов.

Обессеривание возможно, если модифицировать рабочие условия гидроочистки, такие как температура и объемная скорость подачи сырья. Однако, более высокая температура реакции приводит к коксообразованию на катализаторе и быстрой дезактивации катализатора, а низкая объемная скорость подачи сырья приводит к снижению эффективности гидроочистки, таким образом, требуя дополнительного реактора или его замену. Следовательно, лучший путь достижения сверхглубокой гидродесульфурзации (ГДС) без изменения технологических режимов и в то же время с сохранением экономической эффективности – это разработка катализаторов, имеющих очень высокую ГДС активность.

Cosmo oil успешно разработала новый CoMo ГДС катализатор, C-606A, для производства дизельных топлив с очень низким содержанием серы [15]. Этот катализатор был приготовлен методом пропитки, который включает пропитку носителя раствором, содержащим Co, Mo, P, лимонную кислоту на $\text{HY} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Полученный катализатор высушили на воздухе только без обжига. ГДС активность измеряли на прямогонном легком газойле при промышленных условиях гидроочистки. C-606A имел ГДС активность в 3 раза выше по сравнению с обычным катализатором $\text{CoMoP} / \text{Al}_2\text{O}_3$. Промышленная эксплуатация C-606A успешно продемонстрировала высокую производительность данного катализатора. Этот катализатор имеет более высокую активность, которая делает возможным содержание серы в продуктах менее 10 ppm, тогда как, коммерческая гидроочистка направлена на получение 500 ppm серы в дизельном топливе.

Измерения активности C-606A и традиционного $\text{CoMoP} / \text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов были проведены на сырье прямогонного газойля. При объемной скорости подачи сырья $1,5 \text{ ч}^{-1}$, давлении 4,9 МПа и циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ) к сырью $200 \text{ нм}^3/\text{м}^3$. Рисунок 2 (А) показывает, что сверхглубокая десульфуризация до содержания серы 10 ppm или ниже может быть легко достигнута с улучшенным катализатором при тех же условиях, как и в традиционной гидроочистке газойля. Константа скорости ГДС C-606A была в три раза больше чем традиционного катализатора. Кроме того, важно отметить, что гидрогенизационная (ГДН) активность C-606A значительно выше, чем у традиционного катализатора (рисунок 2 (В)). Ряд исследований реакций гидрогенизации азот-гетероциклических соединений показал, что основной путь включает (1) гидрирование N-кольца, (2) разрыв C – N связи, и (3) гидрогенолиз амина углеводородами и аммиаком [13].

То есть, путь реакции через гидрирование и разрыв C – N связи гораздо важнее, чем прямое извлечение N.

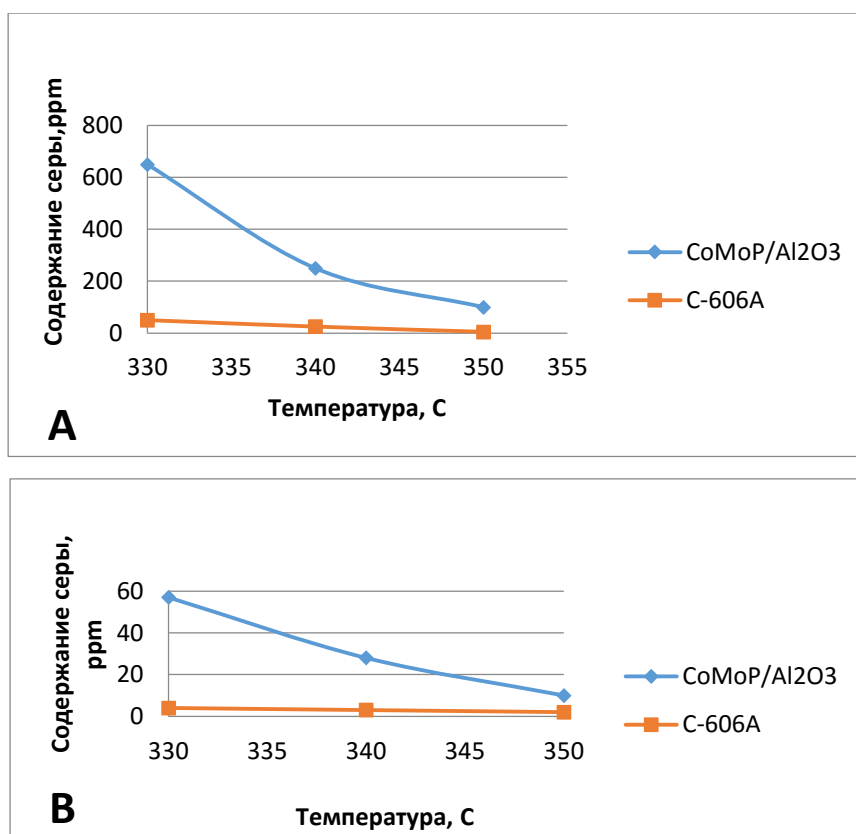


Рисунок 2 – Зависимость содержания серы (А) и азота (В) в продукте от температуры процесса [15]

Для достижения сверхглубокой гидродесульфуризации необходимо эффективно удалить устойчивые серосодержащие соединения такие как 4,6- диметилдобензотеофен. Замедляющий эффект метил заместителей в 4- и 6- положениях добензотеофена на скорость гидродесульфуризации должен быть отнесен к пространственному препятствию в разрыве связи С – S добензотеофенов, адсорбируемых в активных центрах гидродесульфуризации или непосредственному пространственному затруднению адсорбции добензотеофена в активных центрах гидродесульфуризации. В этом отношении протекание реакции сверх – глубокой ГДС очень похоже на протекание реакции ГДН, где предварительному гидрированию предшествует реакция гидрогенолиза. Так, С-606 А показывает превосходную деятельность ГДС и ГДН, предполагается, что С-606А содержит не только активные центры для прямой гидродесульфуризации, но, так же, обеспечивает предварительное гидрирование активных участков для снижения пространственного затруднения устойчивых серосодержащих соединений.

Были проведены долгосрочные испытания на устойчивость сверх-глубокой гидродесульфуризации на катализаторе С-606, в качестве сырья использовали прямогонный легкий газойль. При объемной скорости подачи сырья $1,5 \text{ ч}^{-1}$, давлении 4,9 МПа и циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ) к сырью $200 \text{ нм}^3/\text{м}^3$. Результаты, полученные с использованием С-606А при тестировании его в течение ста дней, представлены на рисунке 3.

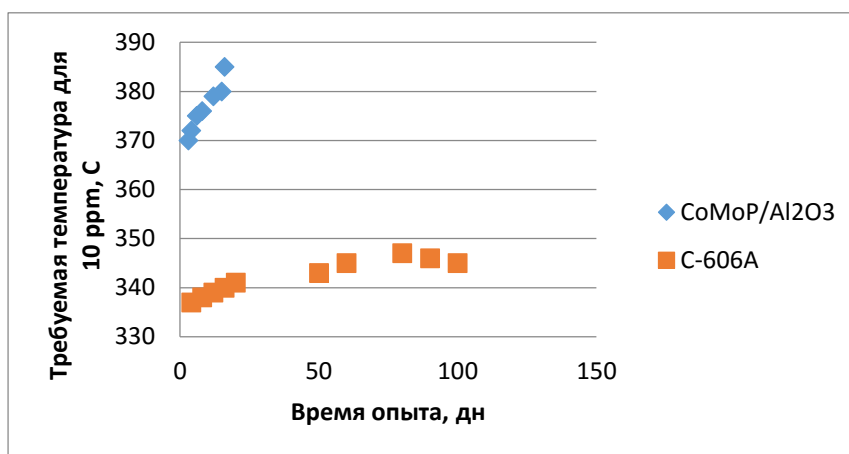


Рисунок 3 – Промышленная эксплуатация С-606А для производства <10 ppm серы в дизельном топливе в гидроочистки на Cosmo Oil Chiba refinery [15]

Ось ординат показывает температуру, необходимую для поддержания 10 ppm. серы в продукте. С-606А позволяет проводить ГДС дизельного топлива и не приводит к значительной дезактивации. С другой стороны, увеличение температуры реакции необходимой для достижения 10 ppm содержания серы на традиционном CoMoP / Al₂O₃ катализаторе привело к быстрой каталитической дезактивации. Основываясь на этих результатах, можно сделать вывод, что с С-606А можно промышленно производить сверх-глубоко гидроочищенное дизельное топливо (<10 ppm) без изменения существующих условий промышленной гидроочистки.

1.3.2 Исследование активности и свойств катализаторов гидроочистки на основе фосфидов переходных металлов.

В работе [16] были представлены результаты нового катализатора гидропроцессов: фосфидов переходных металлов.

Ряд фосфидов металлов железа, кобальта и никеля, химическая формула которых Fe_2P , CoP , и Ni_2P с удельной поверхностью около $3 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ были синтезированы с помощью программируемого уменьшения температуры соответствующих фосфатов. Эти фосфиды также успешно получены в диспергированной форме на носителе из диоксида кремния ($90 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$) для использования в качестве катализаторов. Исследование реакционной способности показало, что ряд ГДС активности для трех образцов был $\text{Ni}_2\text{P} / \text{SiO}_2 > \text{CoP} / \text{SiO}_2 > \text{Fe}_2\text{P} / \text{SiO}_2$, в то время как активность ГДН следует ряду $\text{CoP} / \text{SiO}_2 > \text{Ni}_2\text{P} / \text{SiO}_2 > \text{Fe}_2\text{P} / \text{SiO}_2$. По сравнению с промышленным $\text{Ni-Mo-S} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатором, $\text{Ni}_2\text{P} / \text{SiO}_2$ имели более высокую ГДС активность (90 против 76%), но более низкую активность ГДН (14 против 38%), на основании равных частей, загруженных в реактор. Центры были определены с помощью CO хемосорбцией для фосфида и низкотемпературной O_2 хемосорбцией для сульфида. Характеристики отработанных катализаторов, полученные рентгено-структурным анализом и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, показали, что катализатор $\text{Ni}_2\text{P} / \text{SiO}_2$ был устойчив к сере.

Чистые Fe_2P , CoP , и Ni_2P фазы были успешно синтезированы с помощью температурно-программируемого восстановления соответствующих фосфатов. Также, были успешно получены формы этих образцов на диоксиде кремния, с сохранением активной фазы и увеличением поглощения CO и площади поверхности по БЭТ. Было обнаружено, что $\text{Fe}_2\text{P} / \text{SiO}_2$ имел хорошую начальную ГДС активность дибензотиофена и ГДН хинолина, но эта активность упала до нуля примерно через 60 ч. $\text{CoP} / \text{SiO}_2$ катализатор также дезактивировался, но, оказалось, достиг стабильного базового уровня 32% ГДС и 31% ГДН преобразования. Только $\text{Ni}_2\text{P} / \text{SiO}_2$ имел стабильную и высокую степень превращения при ГДС 90%, хотя его ГДН активность была на низком уровне – 14%. Дезактивация во всех случаях была связана с уменьшением на поверхности числа металлических центров также, как и при титровании при помощи химической адсорбции CO . У наиболее перспективного катализатора, $\text{Ni}_2\text{P} / \text{SiO}_2$ ГДС активность была выше,

чем у промышленного катализатора, Ni-Mo-S / γ -Al₂O₃. Развитие и совершенствование этой группы фосфидов в области гидропроцессов является перспективным направлением исследований.

1.3.3 Зависимость активности катализаторов гидроочистки дизельного топлива от содержания углерода

Влияние промежуточного активированного углерода на носителе оксид алюминия на каталитическую активность сульфидов переходных металлов, полученных из гетерополисоединений гидродесульфуризацией тиофена, гидрированием бензола и гидроочисткой (в том числе ГДС и гидрированием полиароматических компонентов) в дизельных фракциях было исследовано. Содержание углерода на носителе из оксида алюминия изменялось от 0 до 3,8 масс. %. Было установлено, что структура углерода, нанесенного на поверхность носителя из оксида алюминия, изменяется в зависимости от наличия / отсутствия активной фазы на промежуточном активированном углероде. Общая каталитическая активность катализаторов реакций гидродесульфуризации и гидрирования была максимальной для содержания углерода 1 – 2 % и снижалась для катализаторов с содержанием углерода 3 – 5 %. Удельная каталитическая активность росла пропорционально содержанию углерода в катализаторе. Экспериментальные данные показали, что увеличение температуры реакции ведет к снижению количества адсорбированного водорода, дефицит которого ограничивает образование H₂S. В работе [17] было предположено, что промежуточный углерод, расположенный между носителем из оксида алюминия и активной фазой, накапливает водород внутри пор углерода. Кроме того, промежуточный C-носитель катализаторов синтезированных из Co (Ni) солей гетерополисоединений, способствует увеличению числа накопления наноблоков активной CoMoS фазы второго типа.

Результаты тестирования приготовленных катализаторов в гидроочистке дизельного топлива представлены на рисунках 4 и 5. Как видно из рисунка 4, наибольшая ГДС активность была для катализатора с содержанием 2,3 % масс. углерода на оксиде алюминия. Катализатор, содержащий 1,2 % углерода менее

активен, чем $\text{Ni}_2\text{-NiMo}_6/\text{C}_{2,3}/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ катализатор. Самая низкая ГДС активность проявлялась катализатором, содержащим 3,8 % масс. углерода на оксиде алюминия даже по сравнению с катализатором, не содержащим углерод $\text{Ni}_2\text{-NiMo}_6/\text{g-Al}_2\text{O}_3$. ГДН активность в процессе гидроочистки дизельного топлива уменьшается в следующем порядке $\text{C}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{C}_{2,3}/\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{C}_{3,8}/\text{Al}_2\text{O}_3$. В ряду Со- Мо катализаторов (рисунок 5 (а)) наибольшую активность демонстрировали образцы с 1,2 % масс. содержанием углерода на оксиде алюминия. Катализаторы с 2,3 и 3,8 % масс. содержанием углерода были значительно менее активными в сравнении с ГДС дизельных фракций. Катализаторы без углерода на оксиде алюминия демонстрировали среднюю активность между катализатором с 1,2 % масс. углерода и другими. Изменение ГДН активности с содержанием углерода на оксиде алюминия (рисунок 5 (б)) имеет схожую тенденцию, что и ГДС активность для Со- Мо катализаторов и может быть представлена в порядке $\text{C}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{C}_{2,3}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{C}_{3,8}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

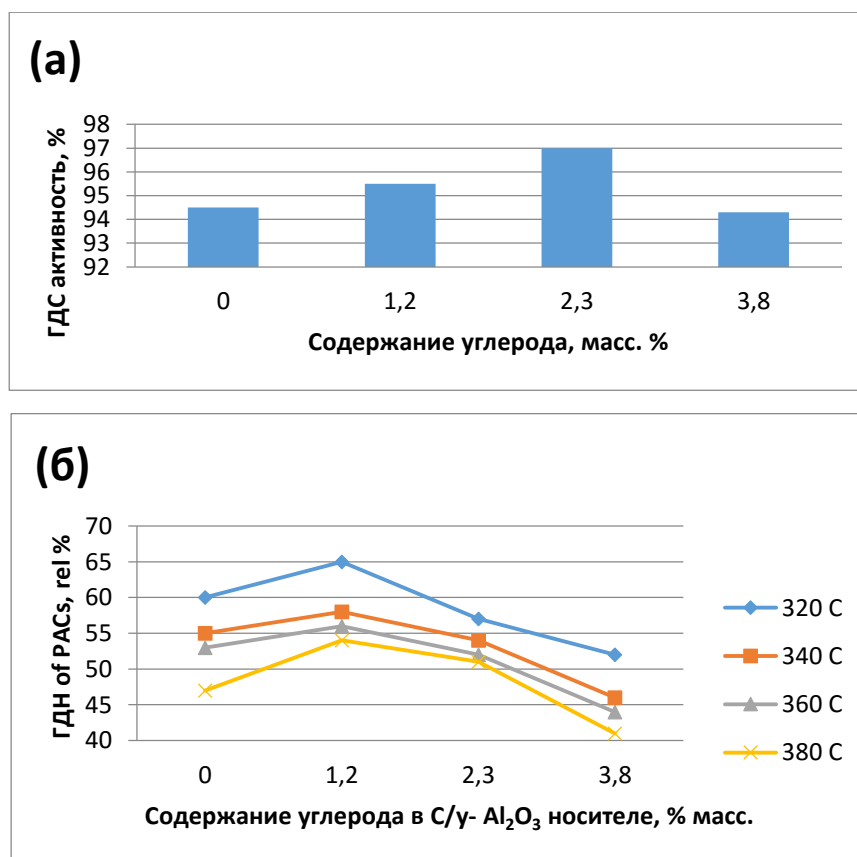


Рисунок 4 - (а) Зависимость ГДС активности катализатора $\text{Ni}_2\text{-NiMo}_6/\text{C}_x/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ от содержания углерода в нем (б) Изменение ГДН активности катализатора в процессе

гидрогенизации полициклических ароматических соединений в зависимости от содержания углерода в нем.

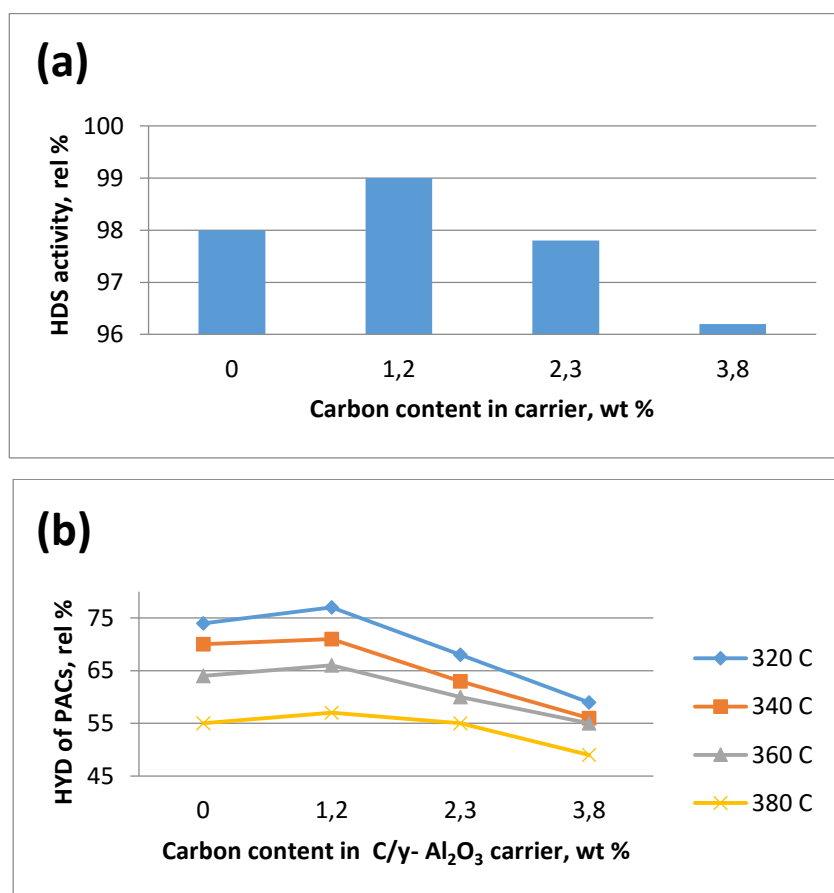


Рисунок 5(а) Зависимость ГДС активности катализатора $Co_3-Co_2Mo_{10}/C_x/g-Al_2O_3$ от содержания углерода в нем (б) Изменение ГДН активности катализатора в процессе гидрогенизации полиароматических соединений в зависимости от содержания углерода в нем.

Основные выводы работы [17]:

- Изменение структуры углерода в процессе синтеза сульфидов переходных металлов катализатора, нанесенного на оксид алюминия с покрытием С показывает, что осаждение углерода участвует в формировании активной фазы.
- Использование активированного углерода в качестве промежуточного носителя для приготовления катализаторов сульфидов переходных металлов увеличивает их каталитическую активность ГДС и ГДН по сравнению с катализаторами, нанесенных на Al_2O_3 .

- Формирование промежуточного носителя углерода увеличивает деятельность ГДС и ГДН ослабляя взаимодействие активной " CoMoS " фазы типа II и оксида алюминия.

1.3.4 Зависимость активности катализаторов гидроочистки дизельного топлива от соотношения Co/Mo в CoMo/ Al₂O₃ катализаторах гидроочистки

Было исследовано влияние соотношения Co/Mo в CoMo/ Al₂O₃ в катализаторах гидроочистки, приготовленных путем одновременного использования декамолибдендикообальтата гетерополикислоты (Co₂Mo₁₀ГПК) и цитрата кобальта. Полученные катализаторы были исследованы в модельной реакции ГДС 4,6-диметилбензотиофена, в гидроочистке прямогонного газойля и смеси 80 об. % прямогонного газойля с 20 об.% лёгкого рециклового газойля коксования. В работе [18], было установлено, что соотношение Co/Mo в катализаторах значительно влияет на структуру CoMoS фазы типа 2 и каталитическую активность. Катализаторы с $k = \text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.35$ имеют максимальную активность в гидродесульфуризации 4,6 – ДМБТ и гидрогенизации дизельного топлива и показывает лучшую стабильность. Увеличение соотношения Co/Mo привели к одновременному росту как средней длины, так и числа накопления CoMoS многослойной активной фазы катализаторов. Средняя длина увеличилась с 3,0 до 4,0 нм, среднее число разбивки увеличилось с 1,4 до 1,6. Выяснилось, что активность катализаторов снижается с изменением Co/Mo соотношения от 0,35 до 0,45. Анализ текстурных свойств катализаторов, морфологии активной фазы, фазового состава и каталитической активности позволило нам предположить, что с увеличением отношения Co/Mo, происходит блокирование мезопор сульфидами активных компонентов и коксом с образованием новых микропор. Активность наиболее подготовленных катализатора CoMo / Al₂O₃ была конкурентоспособной с активностью хорошо известных промышленных катализаторов для дизельного топлива с ультранизким содержанием серы после гидроочистки прямогонного газойля или смеси прямогонного газойля с лёгким газойлем коксования.

Таблица 2 – Состав $\text{Co}_x\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов

Катализатор	Co/Mo	Mo (% масс.)	Co (% масс.)	Сера (% масс.)	
				До испытания*	После испытания
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК/Al}_2\text{O}_3$	0,21	10,1	1,3	7,5	7,2
$\text{Co}_{1.6}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК/Al}_2\text{O}_3$	0,26	10,1	1,6	8,0	7,5
$\text{Co}_{2.0}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК/Al}_2\text{O}_3$	0,33	9,9	2,0	8,4	7,7
$\text{Co}_{2.6}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК/Al}_2\text{O}_3$	0,42	10,0	2,6	8,4	7,8
$\text{Co}_{3.3}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК/Al}_2\text{O}_3$	0,54	10,0	3,3	8,6	7,9
$\text{Co}_{4.1}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК/Al}_2\text{O}_3$	0,67	10,0	4,1	8,6	8,4
$\text{Co}_{5.0}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК/Al}_2\text{O}_3$	0,81	10,0	5,0	8,8	8,3

* Испытание длилось в течение 14 часов гидроочистки дизельного топлива.

1.3.5 Влияние добавления гетерополисоединений (ГРК_S) типа Андерсона на активность катализаторов гидроочистки

Катализаторы $\text{XMo}_6(\text{S})/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}_3\text{-XMo}_6(\text{S})/\text{Al}_2\text{O}_3$, были получены из гетерополисоединений (ГПС) типа Андерсона (где X = Co, Ni, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga). Приготовленные катализаторы были исследованы в модельных реакциях ГДС тиофена и ГДН бензола при гидроочистке дизельной фракции. Корреляция между каталитической активностью в ГДС ГДН и теплоты адсорбции тиофена в зависимости от природы гетероатома доказывает, что он играет важную роль в формировании и поведении активных центров ГДС и ГДН. Было обнаружено, что гетерополисоединения являются эффективными предшественниками многослойной активной фазы катализаторов гидроочистки [19].

Синтезированные катализаторы были испытаны в процессе гидроочистки смеси легкого газойля каталитического крекинга и прямогонного дизельного топлива в соотношении 1:1 по объему. Содержание серы в сырье составляло 1,090 мас. %, а количество полициклических ароматических соединений (ПАС) – 14,01 мас. %. Система содержала блоки для определения, поддержания и регулирования температуры, давления, водородсодержащего газа и скорости подачи

сырья. Температуры в реакторе, давление, скорость подачи сырья и водорода поддерживали в пределах $\pm 2\text{К}$, $\pm 0,05\text{ МПа}$, $\pm 0,1\text{ мл / ч}$ и $0,2\text{ л / ч}$, соответственно. Испытания проводились при следующих условиях: температура 320, 340, 360, и 380 °С; давление 4,0 МПа; объемная скорость подачи сырья 2,0 ч-1; отношение водород: сырье из 600 Нл / л; и объем катализатора 10см³. Общее содержание серы в исходном материале и продуктах гидрогенизации было определено на анализаторе Shimadzu EDX800HS. Концентрации ПАС были определены на Shimadzu UV-1700 СРЕКТРО-фотометре. Активность катализаторов определяли путем измерения оставшегося количества серы (ГДС) и ПАС (ГДН) в продуктах гидрогенизации [19].

$$\text{ГДС} = \frac{C_s^0 - C_s}{C_s^0} \quad (17)$$

где C_s^0 – содержание серы в сырье, 1.090 % масс., C_s - содержание серы в гидроочищенном продукте, % масс.

$$\text{ГДН} = \frac{C_{\text{ПАС}}^0 - C_{\text{ПАС}}}{C_{\text{ПАС}}^0}, \quad (18)$$

где $C_{\text{ПАС}}^0$ – содержание ПАС в сырье, 14.01 % масс., $C_{\text{ПАС}}$ – содержание ПАС в гидроочищенном продукте, % масс.

Таким образом, гетерополисоединения являются эффективными исходными веществами многослойной активной фазы. Второй металл (гетероатом Х) ГПС в катализаторах способствует оптимизации электронной плотности на анти-связи d-орбитали Мо в активной фазе смешанного сульфида, и тем самым облегчает продуктивность активных центров как в реакциях ГДС, так и в реакциях ГДН [19].

1.4 Новый подход к глубокой десульфуризации дизельного топлива

В промышленности, десульфуризации дизельного топлива фактически осуществляется путем гидроочистки. Как правило, это позволяет устранить алифатические и алициклические соединения серы. Тем не менее, дибензотиофен (ДБТ) и особенно 4,6-алкилзамещенные ДБТы трудно преобразовать в H_2S из-за пространственно затрудненной адсорбции этих соединений на поверхности катализатора. [20,21] Затраты на (давление водорода, размер реактора) для соответствия будущим техническим условиям с классическими методами гидроочистки поэтому высоки. Таким образом, альтернативные способы производства дизельного топлива с низким или даже ультранизким содержанием серы являются привлекательными.

В работе [22] описано в первый раз использование ионных жидкостей (ИЖ) для селективного извлечения соединений серы из дизельного топлива. ИЖ низкого плавления ($<100\text{ }^\circ\text{C}$) соли, которые представляют собой новый класс немалекулярных, ионных растворителей [15,16]. До сих пор, в основном были изучены двухфазные однородные катализируемые процессы ИЖ. Ряд известных и доступных ИЖ была расширен так, что многие различные образцы доступны сегодня.

В первой серии экспериментов десульфуризации была исследована модель дизельного топлива, полученная растворением 500 ppm ДБТ в н-додекане. На основании первоначальной идеи для извлечения соединений серы путем химического взаимодействия, была изучена экстракцией с использованием кислотной ИЖ Льюиса - Бренстеда. В качестве кислотной ИЖи Льюиса, кислые смеси 1-н-бутил-3-метилимидазолия ([BMIM]) хлорида и 1-этил-3-метилимидазолия ([EMIM]) хлорида с $AlCl_3$ (молярное соотношение [катион] Cl / $AlCl_3 = 0,35 / 0,65$) были исследованы. 1 + 1 (моль / моль) смеси двух солей метансульфоната триалкиламмония были протестированы в качестве ИЖ кислоты Бренстеда. Все ИЖ образуют двухфазную систему с модельной нефтью при комнатной темпе-

ратуре. Применение расплава метансульфоната было дополнительным преимуществом, осуществляющим легкий аналитический контроль выщелачивания ИЖ в нефти (для данного конкретного эксперимента S-Free), хотя это никогда не наблюдалось. Для экспериментов экстракции, ИЖ была добавлен в модельную нефть в избытке в массовом соотношении 1/5. Полученную двухфазную смесь затем перемешивали при комнатной температуре. Образцы отбирали каждые 5 минут. Тем не менее, было установлено, что процесс экстракции протекала быстро. Следовательно, конечная концентрация серы было достигнута после 5 мин и перемешивание больше не приводило к снижению содержания серы.

Результаты одной стадии экстракции с выбранными ИЖ кислотами Льюиса и Бренстеда представлены в таблице 3. Все исследуемые ИЖ показали хорошие свойства экстракции ДБТ из модельной нефти. Сравнение экспериментов экстракции с двумя различными сплавами хлораллюмината предполагает определенное влияние катиона ионной жидкости.

Таблица 3 - Десульфуризация модельного дизельного топлива (500 ppm серы в н-додекана) путем экстракции с кислотными ионными жидкостями Льюиса и Бренстеда

Запись	Ионная жидкость	Содержание серы/ppm
a	[БМИМ] Cl/AlCl ₃ =0,35/0,65 ^b	275
b	[ЭМИМ]Cl/AlCl ₃ = 0,35/0,65	335
c	[HN(C ₆ H ₁₁)Et ₂][CH ₃ SO ₃]/[HNBu ₃][CH ₃ SO ₃] = 1/1	310

Общие условия: комнатная температура, массовое отношение модельное ДТ / ИЖ = 5/1, время экстракции 15 мин, исходное содержание серы 500 ppm. ммоль / моль.

Сравнительно хорошие экстракционные свойства показывает смесь кислоты –Бренстеда с метансульфонатом. Результаты при различных массовых соотношениях ДТ / ИЖ представлены на рис. 6.

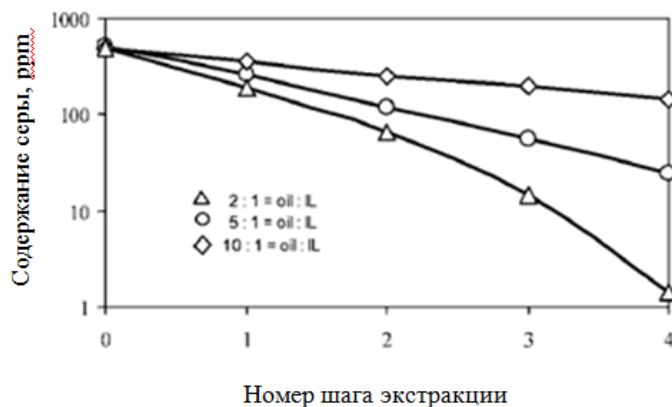


Рисунок 6 – Многоступенчатая десульфуризация дизельного топлива (500 ppm серы в *n*-додекане) ИЖ [ЭМИМ] $Cl / AlCl_3$ (0,35 / 0,65; различные массовые соотношения ДТ /ИЖ) при комнатной температуре.

Как и ожидалось, рисунок показывает, что меньшее массовое соотношение ДТ / ИЖ приводит к снижению содержания серы. Тем не менее, содержание серы ниже 50 частей на миллион может быть достигнуто для всех массовых соотношений, если число стадий экстракции достаточно высоко.

Представленные результаты показывают новый подход к глубокой десульфуризации дизельного топлива, особенно в отношении тех соединений серы, которые очень трудно удалить распространенными методами гидродесульфуризации. Следы таких соединений серы могут быть легко удалены. Новый метод основан на извлечении соединений серы ИЖ. Применение очень мягких условий процесса (низкое давление и температура) является дополнительным преимуществом этого нового подхода по сравнению с традиционной ГДС.

1.5 Стандарты, регулирующие качество дизельного топлива

Для того, чтобы, в частности, предотвратить отравление катализаторов в последующих процессах нефтепереработки, в процессе гидрообессеривания необходимо понижать концентрацию серосодержащих соединений до нескольких десятков миллионных долей (ppm). Поэтому дизельное топливо, как продукт

гидроочистки, должно содержать не более, чем 10-50 ppm сернистых соединений. Например, последний на сегодня международный стандарт Евро-5 ограничивает максимальное содержание серы до 40 ppm.

В процессе очистки дизельного топлива производитель должен следовать последним стандартам регулирования выбросов в окружающую среду. Современные стандарты предполагают максимально возможную очистку дизельного топлива от серы, как это, например, происходит в США и Европе. В таблице 4 приведены изменения стандартов на 2000-2006 годы.

Таблица 4 - Динамика регулирования содержания серы на международном уровне

Год	Серы в топливе, ppm
2000	300-500
2003	100-200
2006	50-100
2009	<50

В ходе работы с различными источниками было подтверждено, что в начале 2000-х средний лимит на количество серы находился в пределах 300-500 ppm. В 2006 году этот лимит сократился до 50-100 ppm. Такая тенденция как раз связана с развитием и совершенствованием законов об охране окружающей среды и интернациональным программам по введению высоких технологических стандартов.

Как сообщается, наиболее прогрессивным типом дизельного топлива на настоящий момент является СЧДТ (Сверхчистое Дизельное Топливо). Такое топливо содержит сведённое к минимуму количество серы. По состоянию на 2012 год почти всё дизельное топливо в Европе и США имело статус СЧДТ.

Тенденция к уменьшению серы в топливах ожидаема, так как позволяет использовать более современные технологии контроля за вредными выбросами в атмосферу, которые должны значительно уменьшиться со стороны дизельных

двигателей. Впервые такая тенденция наблюдалась в рамках Евросоюза и в последнее время набирает обороты в Северной Америке, где их продвижение началось в 2007 году.

В странах Евросоюза с 2005 года был введён в действие стандарт Евро-4, который ограничивает максимальное содержание серы 50 ppm для большинства машин. СЧДТ в Европе стало широко доступно начиная с 2008 года. Финальной целью на тот момент было достижение в 2009 году планки в 10 ppm, что должно стать новым стандартом Евро-5. В 2009 году продолжилось введение Евро-5 не только для магистральных транспортных средств, но и остальных видов. Различного рода исключения из правил, определяемых данными стандартами вводились и отменялись на протяжении последних лет. В частности, так называемым странам восточной Европы были разрешены дополнительные льготы для того, чтобы ввести новые стандарты в эксплуатацию.

Некоторые страны восточной Европы могут достигнуть более высоких регламентов быстрее, чем остальные. Например, в Германии были введены дополнительные финансовые поощрения за использование в общем обороте топлива, соответствующего ограничению в 10 ppm по сере к 2003 году, а также ограничению в 3-5 ppm к 2006 году. Похожие меры были предприняты в северных странах: Ирландии и Объединённом Королевстве для того, чтобы как можно скорее достичь ограничения в 50 и 10 ppm.

СЧДТ в США было широко доступно по состоянию на 2007 год. СЧДТ было предложено Агентством по Охране Окружающей Среды (Environmental Protection Agency, EPA) как новый стандарт в США начиная с 15 октября 2006 года, за исключением Аляски, которая достигла данных рамок в 2010 году. С 1 декабря 2010 года все магистральные транспортные средства использовали СЧДТ в качестве основного топлива. Дизельное топливо, не используемое в транспорте, предлагалось ограничить стандартом на 500 ppm к 2007 году и осуществить соответствие СЧДТ к 2010 году. Железнодорожное и морское дизельное топливо также перевели на ограничение 500 ppm к 2007 году, а в 2012 – в соответствии со стандартом СЧДТ. Существуют, однако, исключения для малых

предприятий, производящих дизельное топливо для железнодорожного и морского транспорта, разрешающие производство дизельного топлива с содержанием серы до 500 ppm до 2014 года включительно. После 1 декабря 2014 года всё топливо без исключения должно соответствовать стандарту СЧДТ.

ЕРА способствовало применению СЧДТ в моделях дизельных двигателей 2007 года и более новых, которые использовали уже совершенно новую систему контроля за атмосферными выбросами. Подобные технологии требовались к введению на морских дизельных двигателях в 2014 году и в железнодорожном транспорте в 2015 году.

Китайская Народная Республика (КНР) ограничила содержание серы по всей территории максимальной отметкой 150 ppm, за исключением густонаселённых городов, таких как Пекин, где введён лимит 10 ppm. С 2014 по 2017 годы в Китае планируется постепенно ввести лимит 50 ppm по всей стране, а после 2017 года – 10 ppm.

В последнее время часто сообщается о том, что СЧДТ потенциально является менее выгодным топливом с экономической точки зрения, так как требует большого количества энергии и технологических ресурсов для очистки от серы. Такое топливо должно быть дорогостоящим.

1.6 Ограничения по содержанию серы в Российской Федерации

По состоянию на 2002 год в странах бывшего СССР всё ещё применялись устаревшие, значительно более высокие, лимиты на содержание серы в дизельном топливе. Максимальными считались концентрации серы, достигавшие 2000-5000 ppm в различных областях применения дизеля. В некоторых регионах частично применяется ограничение 350-500 ppm в автомобильном топливе. Топливо стандартов Евро-4 и Евро-5, ограничивающие содержание серы 50 ppm, на данный момент доступно лишь на специальных заправочных станциях хотя бы для того, чтобы соблюдать нормальную работу оборудования, контролирующего вредные выбросы, на современных автомобилях, поставляемых из-за рубежа.

Количество подобного транспорта растёт с каждым годом, особенно в густонаселённых городах, включая Москву и Санкт-Петербург. Согласно техническим регламентам, продажа топлива с содержанием серы, превышающим 50 ppm, была разрешена до 31 декабря 2011 года. До сих пор дизельное топливо стандарта Евро-4 доступно, пожалуй, лишь на заправочных станциях, обслуживающих иностранный транспорт грузоперевозчиков на дальних рейсах, в частности из Евросоюза.

Формальные технические требования к качеству моторных топлив введены в Постановлении Правительства Российской Федерации от 27 февраля 2008 г. №118 «Об утверждении технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту»». В постановлении учтено несколько изменений, включая поправки от 25 сентября 2008 г. (№712), 30 декабря 2008 (№1076), 21 апреля 2010 (№268) и 7 сентября 2011 г. (№748). Постановление отладило требования в соответствии с Евро-3 и более новыми стандартами с применением зарубежных EN 228 для газойля, а также EN 590 для дизтоплива.

Требования ГОСТ Р 52368-2005 приведены в соответствие с законными требованиями стандарта Евро-3 и более поздних. До этого при производстве топлив использовался ГОСТ 305-82. Основным отличием от EN 590 в стандарте ГОСТ Р 52368-2005 является то, что здесь дизельное топливо делится на три категории в зависимости от количества содержащейся серы. Дизтопливо Типа 3 может так же быть названо полностью очищенным.

Таблица 5 - Ограничения на содержание серы в дизтопливе в России и даты введения

Тип топлива	Сера, ppm	Дата	
		Дата вступления в силу	Впервые предложено
Тип I (Евро-3)	350	2013.01	2009.01
Тип II (Евро-4)	50	2015.01	2010.01
Тип III (Евро-5)	10	2016.01	2010.01

Задержки в реализации национальных стандартов привели к ряду различий в качестве топлива, доступного в различных регионах страны, так как некоторые нефтеперерабатывающие заводы завершили необходимые обновления раньше остальных.

2 Объект и методы исследования

2.1 Характеристика объекта исследования

Объектом исследования в рамках данной научной работы является дизельное топливо (фракция 200 – 360 °С) с общим содержанием серы 1,430 % масс., в том числе сульфидной – 0,21 % масс.

Таблица 6 – Исходная характеристика дизельного топлива

Наименования показателя	Значение
Цетановое число	48
Плотность при 15 °С, кг/м ³	845
Содержание серы, вид I, % масс.	1,4
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа при 60 °С, мкм	506
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	4,24
Фракционный состав:	
• при температуре 250 °С, % (по объему)	36
• при температуре 350 °С, % (по объему),	81
• при температуре 354 °С, % (по объему)	95

Данная фракция служила объектом для установления кинетических параметров процесса каталитического десульфирования в процессе ее гидроочистки. Групповые составы углеводородов и сернистых соединений, содержащихся в данном объекте, представлены в табл. 7.

Таблица 7 – Содержание сернистых соединений в исходной дизельной фракции

Сернистые соединения	Содержание S, % масс.
S _{общ}	1,430
(C ₁ + C ₂)БТ	0,236
C ₃ -БТ	0,351
(C ₄ +C ₅)БТ	0,374
Д-БТ	0,036

Продолжение таблицы 7

Метил-ДБТ	0,088
(C2+C3) ДБТ	0,097
Сульфиды	0,218

Данная фракция была выбрана в связи с высоким содержанием различных типов сернистых соединений. Это позволяет легко отслеживать происходящие в процессе каталитического обессеривания фракции изменения содержания и состава сернистых соединений.

В качестве катализатора процесса гидроочистки был выбран промышленный алюмоникельмолибденовый катализатор ГКД -202, предназначенный для использования в процессах глубокой гидроочистки дизельных фракций нефтяного происхождения (производитель – ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов»), используемый на НПЗ ООО «КИНЕФ».

Таблица 8 – Характеристика катализатора гидроочистки ГКД-202

Показатель	Значение
Насыпная плотность, г/см ³	0,55-0,75
Удельная поверхность, м ² /г	
Содержание, % масс,:	
CoO	12,0
NiO	2,2
MoO ₃ , не менее	13,0
Na ₂ O, не менее	0,4
Носитель	Активный оксид алюминия
Диаметр гранул, мм	1,5 – 2,2
Прочность, кг /мм	Не менее 2,0
Относительная активность по обессериванию, не менее, усл.ед.	92

2.2 Каталитическая гидроочистка дизельного топлива

2.2.1 Описание технологической схемы каталитической установки для исследования процессов в условиях повышенных давлений

Экспериментальная установка предназначена для исследования процессов, протекающих в условиях повышенного давления в проточном режиме, при максимальном давлении 90 бар и максимальной температуре 700 °С, максимальной загрузки катализатора 7,0 см³.

Технологическая схема установки представлена на рисунке 7 (Приложение Б) [23].

Азот в реакторной системе необходим для продувки системы, разбавления реакционной смеси и проведения теста на герметичность.

Подается азот из баллона и при помощи ручки регулятора давления РПС.1 выставляется необходимое давление, которое контролируется по манометрам, установленным в корпусе регулятора и, далее, через вентиль ВЗ. 1 подается в реакторную систему.

Водород используется в системе как газовый реагент и подается аналогично азоту из баллона, через вентиль запорный ВЗ. 3, регулятор давления РПС. 2, вентиль запорный ВЗ.4 и противопыльный фильтр Ф на регулятор расхода газа РРГ1.

Далее водород, через запорный клапан ВЗ.5, через обратный клапан (ОК) подается в каталитический реактор.

На линии подачи смеси водорода и азота установлены цифровой датчик давления ДД соединенный с прибором аварийной сигнализации ПАС и пружинный предохранительный клапан ПК. На датчике давления ДД устанавливаются нижний и верхний предел давления, которые должны соответствовать рабочему давлению – 10% от рабочего по нижнему пределу и + 10% по верхнему. В случае какой-либо нештатной ситуации на установке по превышению давления или понижению (разрыву трубопровода) внутренние контакты датчика давления замыкаются, и устройство ПАС обесточивает питание на установку, регуляторы рас-

хода газа РРГ. 1,2 перекрывают подачу газов, тем самым предотвращая аварийную ситуацию. Предохранительный клапан ПК также необходим для предотвращения аварийной ситуации при превышении давления в реакторной системе более чем 100 бар.

Жидкий исходный реагент из сырьевой емкости СЕ и мерной емкости МЕ, которые через шаровые вентили могут подключаться к реакторной системе как индивидуально, так и параллельно подается на жидкостный насос НЖ, работающий без пульсаций. На установке имеются две дозировочные емкости: одна, мерная МЕ (~ 50 мл), для калибровки, проверки работоспособности жидкостного насоса и для проведения кратковременных экспериментов, другая, емкостью СЕ (2000 мл), для дозирования сырья при длительных и круглосуточных испытаниях.

Реакторный блок состоит из реактора, электрической печи и системы обратных клапанов. Реактор представляет собой трубу из нержавеющей стали, с внутренним диаметром 12 мм, максимальный объем загружаемого катализатора 7,0 см³. Обогрев реактора обеспечивает однозонная электрическая печь, позволяющая поддерживать температуру по слою катализатора с погрешностью ± 5 °С. Реакторный блок снабжен контролирующей термопарой, расположенной в слое катализатора.

Блок разделения продуктов состоит из прямоточного холодильника и сепаратора высокого давления.

После разделения продуктов, в сепараторе высокого давления, конденсат сливается через клапан, регулирующий КР.2 в приемник конденсата Е.

Газовые продукты выходят из сепаратора высокого давления СВД через боковой штуцер, клапан запорный КЗ.2, редуктор обратного давления РДС в вытяжную вентиляцию и в систему аналитического контроля.

Таблица 9 – Технические характеристики установки [23]

Параметр	Ед. измерения	Значение
Максимальное давление	бар	90
Диапазон регулирования расходов по водороду	н.мл/мин	10-500
Диапазон регулирования расходов по жидкости	мл/мин	0,01-9,99
Диапазон температур реактора	°С	50-700
Внутренний диаметр реактора	мм	12
Максимальная загрузка образца катализатора	см ³	7,0
Количество реакционных контуров	-	1
Габаритные размеры термоблока	мм	600·400·350
Диапазон температур в термоблоке	°С	50-170
Напряжение питания	vac	220

2.2.2 Проведение процесса гидроочистки дизельного топлива

Гидроочистку дизельного топлива с общим содержанием серы 1,430 % масс. проводили на лабораторной каталитической установке.

В качестве катализатора использовали один из катализаторов гидрооблагораживания нефтяных фракций – алюмоникельмолибденовый катализатор ГКД-202. В реактор загружали 10 мл образца с размером гранул 1-2 мм.

Сульфидирование проводили по следующей методике:

- сушка катализатора в потоке азота при температуре 120 °С;
- подача водорода и повышение давления в реакторе до 3,5 МПа;
- смачивание катализатора сырьем;
- увеличение температуры в реакторе до 240 °С;
- сульфидирование при 240 °С в течении 2 ч (низкотемпературная стадия);
- повышение температуры до 340 °С;
- сульфидирование при 340 °С в течении 2 ч (высокотемпературная стадия).

Сульфидирующая смесь подавали с объемной скоростью 2 ч⁻¹ при соотношении H₂/сырье = 300.

Дизельная фракция используется для предварительного смачивания катализатора и более равномерного распределения сульфидирующего агента по слою катализатора. Предварительно сульфидированный катализатор не только обладает высокой активностью, меньшей склонностью к коксообразованию, но и обладает вдвое большим сроком межрегенерационного цикла [24].

Гидроочистку дизельного топлива с общим содержанием серы 1,430 % масс. проводили при следующих условиях процесса:

- температура 340 °С, 360 °С и 380 °С;
- давление водорода 3,5 МПа;
- отношение Н₂: сырьё = 300:1;
- скорость подачи водорода 2 мл/с;
- объёмная скорость подачи сырья 2 ч⁻¹;
- размер частиц катализатора от 0,5 до 2 мм.

После завершения процесса гидроочистки отбирали полученный гидрогенизат для дальнейшего анализа. Для определения концентрации серы в исходном дизельном топливе и гидрогенизате использовали спекрометр SPECTROSKAN-S. Разделение углеводородных продуктов проводили с помощью жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ). Полученные хроматографические фракции анализировались методами газо-жидкостной хроматографии (определение группового и индивидуального состава сернистых соединений) на хроматографе «Кристалл-2000М».

2.3 Физико-химические методы исследования

2.3.1 Определение общего содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

Общее содержание серы измеряли с помощью рентгено-флуоресцентного спектрометра «СПЕКТРОСКАН S». Анализатор рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный серы в нефти и нефтепродуктах предназначен для измерения массовой доли серы в нефти и нефтепродуктах, таких как дизельное топливо, бензин, керосин, смазочные масла, гидравлические масла, реактивное топливо и

любые дистиллятные нефтепродукты [25]. Анализатор может быть использован для контроля качества нефтепродуктов на предприятиях нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, а также в лабораториях НИИ и предприятий, транспортирующих указанные продукты. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор серы соответствует требованиям ГОСТ 51947 – 2002 «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии». ISO 8754 «Нефтепродукты – Определение содержания серы – Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод». Процедура измерений содержания серы полностью автоматизирована.

Таблица 10 – Технические характеристики анализатора

Определяемый элемент	S (сера)
Нижний предел обнаружения за 100 с	5 ppm (5мг/кг)
Диапазон измеряемых концентраций (два поддиапазона)	0,0007 – 0,1 % (7 – 1000) 0,1 – 5 %
Способ выделения линии серы	Рентгенофлуоресцентная спектрометрия с дисперсией по энергии (EDX) со спектральными фильтрами
Время измерения двух параллельных проб	От 120 с
Пробозагрузочное устройство	Боковое на один образец
Мощность рентгеновской трубки	0,75 Вт
Вывод результатов анализа	Встроенный дисплей и термопринтер
Энергопотребление	220 В, 50 Гц, 100 Вт
Габаритные размеры и масса	335·310·160 мм, 8 кг

2.3.2 Разделение углеводородных продуктов гидроочистки жидкостно-адсорбционной хроматографией

Жидкостная хроматография (ЖХ) – метод, при котором идет разделение и анализ сложных смесей веществ, в котором подвижной фазой является жидкость [26]. В основе разделения лежит адсорбция – физическое взаимодействие

между молекулами пробы (сорбата) и сорбента, а также между молекулами элюента и сорбента [27]. Твердая поверхность адсорбента покрыта молекулами растворителя, которые слабо взаимодействуют с сорбентом. Адсорбция пробы требует десорбции части молекул растворителя, для того, чтобы проба могла достичь поверхности сорбента. Жидкостная адсорбционная колоночная хроматография прочно завоевала ведущее место среди хроматографических методов анализа нефтепродуктов. Другие методы жидкостной хроматографии в значительно меньшей степени используют при исследовании нефтепродуктов. В классическом варианте стеклянную колонку длиной 1–2 м, заполненную сорбентом (размер частиц ≥ 100 мкм), вводят анализируемую пробу и пропускают элюент.

В качестве адсорбентов применяют тонкодисперсные пористые материалы. Полярные адсорбенты (SiO_2 , Al_2O_3 оксиды металлов, флорисил и др.) имеют на поверхности слабокислотные ОН-группы, способные удерживать вещества с основными свойствами. Неполярные адсорбенты (графитированная сажа, кизельгур, диатомит) не проявляют селективности к полярным молекулам. Используют также сорбенты с привитыми неполярными фазами, например, силикагель с алкилсилильными группами от C_2 до C_{22} .

В данной научно-исследовательской работе в качестве адсорбента был взят оксид алюминия (Al_2O_3). Подготовка сорбента проводилась следующим образом: оксид алюминия прокаливали в течение 6 часов при температуре 450 °С, затем, после его остывания взвешивали и добавляли воду (3% от массы сорбента).

Подготовка к процессу разделения сырья на фракции заключалась в набивании колонки сорбентом мокрым способом, т.е. предварительно наполняя её элюентом (в работе, в качестве элюента использовали гексан), и затем, набивали оксидом алюминия. При таком методе подготовки колонки очень важно не допускать образования пустот.

В подготовленную колонку вводился образец сырья, масса образца определялась исходя из соотношения сорбент:образец = 80:1.

При разделении многокомпонентных смесей одна подвижная фаза в качестве элюента может не разделить все компоненты пробы. В этом случае применяют метод ступенчатого или градиентного элюирования. Установлены некоторые эмпирические правила, помогающие при выборе элюента. Сорбция увеличивается с ростом числа двойных связей и ОН – групп в соединениях. [26] Поэтому, в данной научно-исследовательской работе для увеличения элюирующей силы элюента применяли не только индивидуальные растворители, такие как гексан, но и смеси растворителей: гексан-бензол (в соотношении 3:1) и бензол-спирт (в соотношении 1:1).

При движении вдоль колонки молекулы образца будут диффундировать внутри пор сорбента и, в результате межмолекулярных взаимодействий того или иного типа, адсорбироваться на поверхности неподвижной фазы. Время, в течение которого молекулы находятся в адсорбированном состоянии, определяется силой межмолекулярного взаимодействия молекул сорбата с сорбентом.

Известно, что константы сорбции насыщенных углеводородов, ароматических, биароматических и т.д. различны, значит различным будет и их средняя скорость движения по колонке. Молекулы насыщенных УВ сорбируются слабее, при движении по колонке обгоняют молекулы ароматических УВ и из колонки они выходят в разные моменты времени. Таким образом, достигается основная цель хроматографии - разделение.

Для контроля разделения при хроматографическом анализе дизельного топлива в данной научно-исследовательской работе была использована формалиновая реакция А.М. Настюкова. Реакция представляет собой взаимодействие ароматических углеводородов с формальдегидом (определение ароматических углеводородов) в присутствии концентрированной серной кислоты. Если в испытуемом продукте присутствуют ароматические углеводороды, наблюдается цветная реакция от светло-розового до красно-бурого цвета.

Для проведения формалиновой реакции использовали концентрированную серную кислоту (98% р-р H_2SO_4) и 10 % раствор формалина. Присутствие

моноароматических соединений определяли по образованию розового или красного цветов, биароматических соединений – сине-зеленого цвета, триароматических – сине-черного.

2.3.3 Анализ продуктов методом газо-жидкостной хроматографии

Для идентификации групп сернистых соединений применяли метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Газожидкостную хроматографию проводили на хроматографе «Кристалл-2000М» с кварцевой капиллярной колонкой 25 м×0,22 мм, со стационарной фазой SE-54, газ-носитель - гелий. При использовании пламенно-фотометрического детектора (ПФД) для анализа сернистых соединений линейное повышение температуры составляло от 50 до 290°C, скорость нагрева колонки - 4 град/мин. Качественный состав сернистых соединений определяли путём сравнения времён удерживания индивидуальных соединений (ди-н-гексилсульфид, бензотиофен, дибензотиофен) и анализируемых компонентов, а также использовали литературные данные. Количественное содержание групп сернистых соединений и отдельных изомеров определяли по площадям хроматографических пиков, пересчитывая полученные площади пиков (в % отн.) на общее содержание серы в исследуемом образце (в % мас.).

Для определения повторяемости результатов анализов методом газожидкостной хроматографии использовались нормативы [28]. Данный параметр определялся для выборки образцов, полученных при параллельных экспериментах. Результаты анализов отвечали требованиям повторяемости.

2.3.4 Определение структурно-группового состава дизельной фракции

Структурно-групповой анализ дизельной фракции осуществляли методом n-d-M, который до настоящего времени находит широкое использование при исследовании средних и тяжелых фракций нефти. Смесь углеводородов, состав-

ляющих исследуемую фракцию, представляют в виде одной «средней (среднестатистической) молекулы», свойства которой определяются соотношением ареновых и циклоалкановых фрагментов и алкановых цепей [29].

Сложность метода состоит в том, что необходимо проводить исчерпывающее гидрирование ареновых колец, не сопровождающееся крекингом и другими побочными превращениями, и очень точно определять элементный состав до и после гидрирования. Обе эти операции сложны и трудоемки.

Содержание колец и распределение углерода по отдельным структурным фрагментам «средней молекулы» вычисляют, используя формулы или номограммы на основании экспериментально определенных значений физических величин: показателя преломления, плотности и молекулярной массы исследуемого образца. Установлено существование линейной зависимости между указанными физическими величинами и составом фракций.

Для расчета структурно-группового состава фракций по методу n-d-M необходимо экспериментально определить следующие физические константы:

- показатель преломления с точностью до $\pm 0,0001$ в работе определялся на рефрактометре ИРФ-22 при 20 °С;
- плотность с точностью $\pm 0,0002$ г/мл определялась пикнометрическим методом при 20°С согласно ГОСТ 17310-2002;
- молекулярную массу с погрешностью ± 3 % отн. находили по таблицам, для чего определяли вязкость при 20°С, 50 °С, 100 °С по ГОСТ 33-2000.

2.4 Кинетическая модель процесса десульфирования дизельного топлива

2.4.1 Изменение содержания серы и сероорганических соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива

В процессе гидроочистки дизельной фракции с общим содержанием серы 1,430 % масс. максимальная степень удаления S-S составила 94.5, 95.0, 95,8 %

при температуре процесса 340, 360 и 380 °С, соответственно. Изменение содержания общей серы в процессе гидроочистки дизельного топлива от времени проведения процесса при температуре 380 °С представлено в таблице 11.

Таблица 11 - Изменение общей серы в процессе гидроочистки дизельного топлива ($S_{\text{общ}} = 1,430$ % масс.)

Время процесса, час.	Собщ., % масс.		
	340 °С	360 °С	380 °С
2	0,095	0,091	0,094
4	0,094	0,087	0,079
6	0,079	0,075	0,070
8	0,076	0,068	0,060

Установлено, что исходная фракция содержит широкий набор СС – сульфиды, гомологи бензо- и дибензотиофенов. В исходной фракции на долю гомологов БТ приходится 67 %, гомологов ДБТ – около 16 % отн. серы. Продукты гидроочистки содержат в своем составе ограниченный набор соединений – в основном это гомологи бензо- и дибензотиофенов. В продуктах гидроочистки при 340, 360 и 380 °С доли дибензотиофеновой серы возрастает до 42, 54 и 34 % от общего количества серы, соответственно. Согласно данным хроматографического анализа, наиболее устойчивыми соединениями являются 4-метилДБТ и 4,6-диметилДБТ, содержание которых падает не более, чем на 20 % отн.

Таблица 12 – Содержание серы в группах сернистых соединений в исходной фракции и продукта гидроочистки (8 ч.).

Фракция	Содержание, % масс.							
	C ₁ БТ	C ₂ БТ	C ₃ БТ	(C ₄ +C ₅)БТ	ДБТ	C ₁ ДБТ	C ₂ ДБТ	C ₃ ДБТ
После гидроочистки (340 °С)	0,0019	0,0125	0,0220	0,0220	0,0030	0,0071	0,0078	0,0047
После гидроочистки (360 °С)	0,0017	0,0128	0,0222	0,0236	0,0036	0,0095	0,0104	0,0047

Продолжение таблицы 12

После гидроочистки (380 °С)	0,0020	0,0152	0,0228	0,0187	0,0028	0,0065	0,0073	0,0039
--------------------------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Изменение группового углеводородного состава и структурно-группового состава исходной дизельной фракции и продуктов гидроочистки представлено в таблицах. Общей тенденцией является снижение суммарного количества ароматических соединений и, как следствие, увеличение доли насыщенных структур.

Таблица 13. Изменение группового состава исходной фракции и продукта гидроочистки при 380 °С

Фракция	Содержание, % мас.			
	НУВ	Моноарены	Биарены	Триарены
Исходная	53,8	28,2	13,8	2,2
После гидроочистки	64,8	21,1	10,4	1,9

Таблица 14. Структурно-групповой состав исходной фракции и продуктов гидроочистки при 380 °С

Продолжительность процесса, ч	С _А	С _{КОЛ}	К _А	К _О	С _Н	С _П	К _П
исх.	19,68	60,08	0,50	1,46	45,40	40,90	0,96
2	18,00	59,10	0,50	1,54	41,00	40,90	1,14
4	23,00	54,00	0,50	1,50	31,00	46,00	1,00
6	24,90	52,70	0,60	1,45	26,30	47,30	0,85
8	24,91	30,00	0,60	2,00	14,91	70,00	1,40

С_А - содержание углерода в ароматических структурах; С_{КОЛ} - содержание углерода в кольчатых структурах (ароматических+нафтеновых); К_А - среднее число ароматических колец в молекуле; К_О - общее число колец (ароматиче-

ских+нафтеных); Сн - доля углерода, содержащегося в нафтеных структурах, %; Сп - доля углерода, содержащегося в парафиновых структурах, %; Кп - среднее число нафтеных колец в молекуле.

Гидроочистка приводит к снижению количества би- и триароматических углеводородов более чем в два раза, содержание моноароматических углеводородов в продуктах снижается с 28,2 до 21,1 % масс. Происходит значительное увеличение доли насыщенных углеводородов – с 53,8 до 64,8 % мас. Подобные изменения благоприятно сказываются на товарных свойствах полученного продукта. Известно, что склонность к гидрированию ароматических соединений уменьшается в следующем ряду: триароматика > биароматика > моноароматика. Установлено, что использование катализатора ГКД-202 в процессе гидроочистки приводит к примерно равному удалению (в % отн. от первоначального количества) всех групп ароматических соединений.

Согласно структурно-групповому анализу дизельной фракции до и после процесса гидроочистки происходит увеличение парафиновых структур и уменьшению количества ароматических структур. Среднее число ароматических колец также снижается.

Таблица 15 – Степень гидрообессеривания каждого компонента при различных температурах

Т, °С	Степень гидрообессеривания, %							Сульфиды
	S _{общ}	(C ₁ +C ₂)БТ	C ₃ -БТ	(C ₄ +C ₅)БТ	Д-БТ	Метил -ДБТ	(C ₂ +C ₃) ДБТ	
340	92,42	92,71	93,62	92,49	90,00	91,36	86,39	93,58
360	92,98	93,86	93,56	93,21	91,67	91,93	87,12	93,94
380	93,29	93,94	93,50	93,44	92,72	92,60	88,49	94,50

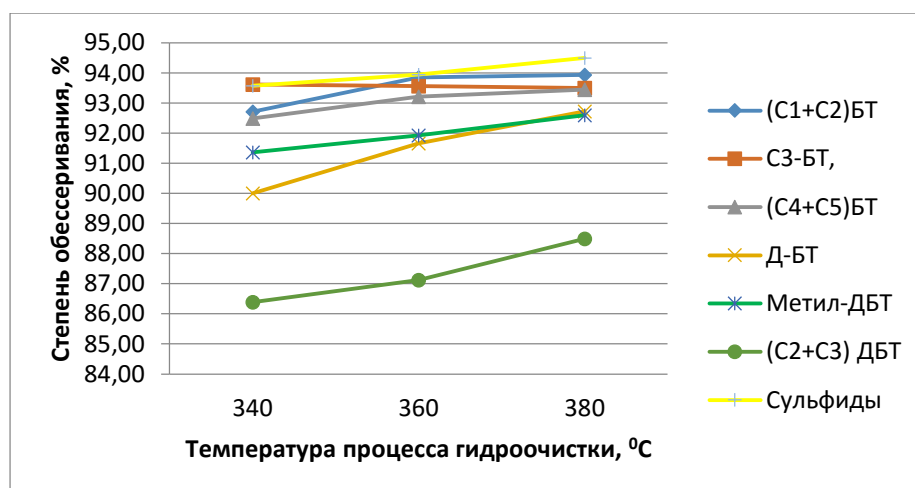


Рисунок 7 – Зависимость степени обессеривания каждого компонента от температуры в процессе гидроочистки

Анализ результатов процесса гидроочистки дизельного топлива на промышленном катализаторе ГКД – 202 при увеличении температуры показал, что практически по всем компонентам продукта наблюдается рост активности катализатора.

Полученные данные подтверждают, что химическая активность увеличивается в ряду: ДБТ, БТ, сульфиды. При этом с увеличением количества и размеров алкильных заместителей степень удаления сероароматических соединений снижается. Триметилдибензотиофены, диметилбензотиофены и бензотиофены с четырьмя метильными радикалами наиболее трудно подвергаются гидрогенизации.

2.4.2 Кинетическая модель превращения сероорганических соединений

При протекании реакций гидрирования сернистых соединений в большом избытке водорода происходит разрушение молекул по связи C–S с одновременным насыщением водородом и образованием соответствующего углеводорода и сероводорода. При допущении, что реакции протекают в кинетической области, можно расписать скорости химических реакций по закону действующих масс, согласно которому скорость химической реакции пропорциональна произведе-

нию константы скорости на концентрации исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов, где в качестве исходных компонентов выступают соответствующее СС, подвергающееся гидрированию, и водород. Кинетическая модель превращения сернистых соединений в процессе гидроочистки будет представлять собой систему дифференциальных уравнений скоростей расщепления индивидуальных сернистых соединений:

$$\frac{dC_{\text{сульфиды}}}{dt} = -k_1 C_{\text{сульфиды}} C_{\text{водород}} \quad (19)$$

$$\frac{dC_{\text{C2-БТ}}}{dt} = -k_2 C_{\text{C2-БТ}} C_{\text{водород}} \quad (20)$$

$$\frac{dC_{\text{C3-БТ}}}{dt} = -k_3 C_{\text{C3-БТ}} C_{\text{водород}} \quad (21)$$

$$\frac{dC_{\text{C4-БТ}}}{dt} = -k_4 C_{\text{C4-БТ}} C_{\text{водород}} \quad (22)$$

$$\frac{dC_{\text{ДБТ}}}{dt} = -k_5 C_{\text{ДБТ}} C_{\text{водород}} \quad (23)$$

$$\frac{dC_{\text{C1-ДБТ}}}{dt} = -k_6 C_{\text{C1-ДБТ}} C_{\text{водород}} \quad (24)$$

$$\frac{dC_{\text{C2-ДБТ}}}{dt} = -k_7 C_{\text{C2-ДБТ}} C_{\text{водород}} \quad (25)$$

Начальные условия $t=0$, $C_i=C_{0i}$, где i – соответствующее СС (сульфиды, С2-БТ, С3-БТ, С4-БТ, ДБТ, С1-ДБТ, С2-ДБТ).

Таким образом, разработанная кинетическая модель гидрирования сернистых соединений тиофенового ряда представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка.

Кинетические параметры процесса десульфирования, такие как константы скорости превращения серосодержащих соединений, были рассчитаны с помощью программы «HDS RKP» («Hydrodesulfurization Reverse Kinetic Problem» – «Обратная кинетическая задача гидрообессеривания»), разработанной на кафедре «Химической технологии топлива и химической кибернетики» Томского политехнического университета.

Данная программа осуществляет решение обратной кинетической задачи для модели процесса гидроочистки дизельного топлива. Программа разработана

с использованием сред программирования FreePascal и FreeBasic. Её основной функцией является расчёт кинетических параметров, т.е. нахождение эффективных констант скоростей превращения серосодержащих соединений по возможным маршрутам протекающих реакций в процессе гидроочистки. Исходными данными служат начальные и конечные концентрации сернистых соединений, заложенных в модели.

Для решения математической модели в программе используется метод оптимизации, подобный методу сканирования. Метод представляет собой модифицированную реализацию полного факторного эксперимента: в цикле с конечным количеством повторений N , перечисляются все возможные сочетания констант скорости k_i (где i – номер маршрута превращения компонентов) с шагом сканирования h и для каждой комбинации производится пробный расчёт конечных концентраций C_{end} компонентов при помощи численного метода Рунге-Кутты. По умолчанию, для каждой константы находятся конечные концентрации в трёх так называемых точках сканирования: центральной точке k_i^* и двух боковых точках $k_i^* - h; k_i^* + h$.

В процессе выполнения цикла из всех вариаций констант k_i при помощи метода наименьших квадратов выбирается такая, при которой сумма квадратов разностей R экспериментальных и расчётных конечных концентраций компонентов – наименьшая:

$$= \sum_{i=0}^p (C_{exp,i} - C_{calc,i})^2 \quad (26)$$

где p – число концентраций компонентов в модели, сравниваемых с экспериментальными; C_{exp} – экспериментальная концентрация компонента; C_{calc} – расчётная концентрация компонента.

Интерфейс программы представлен главным окном модуля “Interface” и окном текущих расчётов модуля “РКР”, вызываемым только в процессе поиска

кинетических параметров. Главное окно, обеспечивающее взаимодействие с пользователем, представлено на рисунке 8.

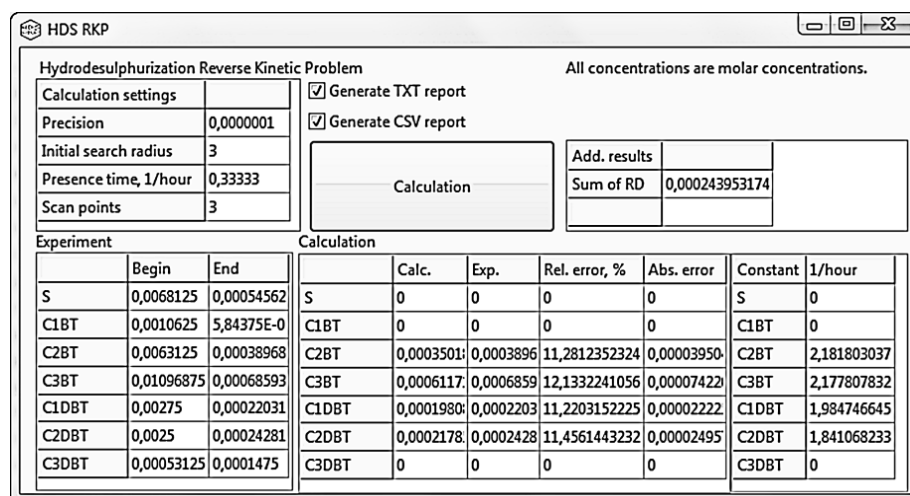


Рисунок 8 – Интерфейс программы «HDS RKP»

Экспериментальные данные вводятся посредством поля “Experiment” в главном окне. Настройки расчётов задаются в поле “Calculation settings”. Флажки “Generate TXT report” и “Generate CSV report” сообщают программе о необходимости формирования отчётов в виде файлов соответствующих форматов. После нажатия кнопки “Calculation” открывается окно модуля “RKP” и производится поиск решения обратной кинетической задачи. Процесс решения может занимать до 5 минут. В результате рассчитанные данные появляются в главном окне в полях “Calculation”.

Результаты расчёта с помощью разработанного программного продукта показали, что математическая модель обладает высокой степенью адекватности реальному процессу и точностью алгоритма поиска эффективных констант. Относительная погрешность δ не превышает 0,007% для всех компонентов. Результаты расчета значений эффективных констант скорости и энергии активации представлены в таблице 16.

Таблица 16 - Эффективные константы скорости и энергии активации реакций, ч^{-1}

Компонент	340°C	360°C	380°C	Относительная погрешность, %
S общ.	1,907	1,971	2,036	0,002
C ₁ BT	2,191	2,153	2,114	0,006
C ₂ BT	2,104	2,030	1,956	0,006
C ₃ BT	2,094	2,080	2,065	0,006
(C ₄ +C ₅)BT	2,140	2,201	2,262	0,007
DBT	1,877	1,907	1,937	0,007
C ₁ DBT	1,907	1,938	1,969	0,006
C ₂ DBT	1,761	1,786	1,810	0,006
C ₃ DBT	0,968	1,043	1,118	0,007

Для определения энергии активации по данным таблицы 16 были построены температурные зависимости для каждого из групп гомологов. Графики приведены на рисунках 9 и 10. Тангенс угла наклона прямой численно равен отношению энергии активации к величине газовой постоянной. Следовательно, энергия активации вычисляется по формуле:

$$E_a = R \cdot \text{tg} \alpha \quad (27)$$

где $R=8,31 \text{ Дж}/(\text{моль К})$.

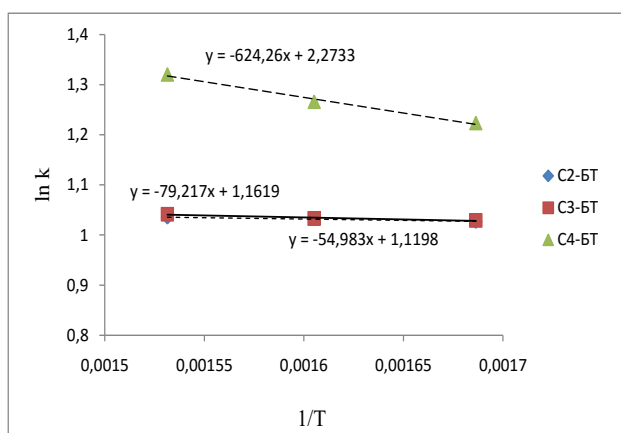


Рисунок 9 - Температурная зависимость для тиюфеновых соединений

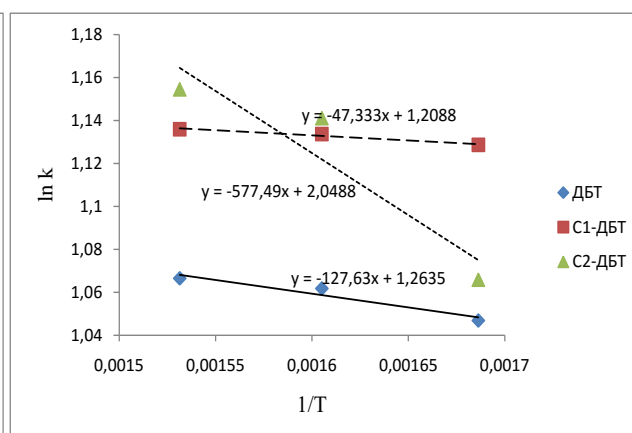


Рисунок 10 - Температурная зависимость для дибензтиюфеновых соединений

Результаты расчета энергии активации представлены в таблице 17.

Таблица 17 - Значения энергии активации групп гомологов БТ и ДБТ в реакции гидроочистки

Компонент	E_a , кДж/моль $S_0=0,494$ % мас.
Сульфиды	87,9
Σ С2-БТ	54,8
Σ С3-БТ	79,8
Σ С4-БТ	225,9
ДБТ	126,7
Σ С1-ДБТ	147,1
Σ С2-ДБТ	271,5

При использовании катализатора ГКД-202 гидрообессеривания величины энергии активации индивидуальных серосодержащих компонентов находятся в диапазоне 55-272 кДж/моль. Поскольку величина энергии активации превращения сернистых соединений по маршруту гидрирования составляет 80-100 кДж/моль, по маршруту гидрогенолиза от 110 кДж/моль [30], можно предположить, что в данном случае реакции гидрообессеривания протекают по обоим маршрутам.

Решение полученной системы уравнений позволило построить кинетические кривые процесса гидрообессеривания, которые представлены на рисунках 11 и 12.

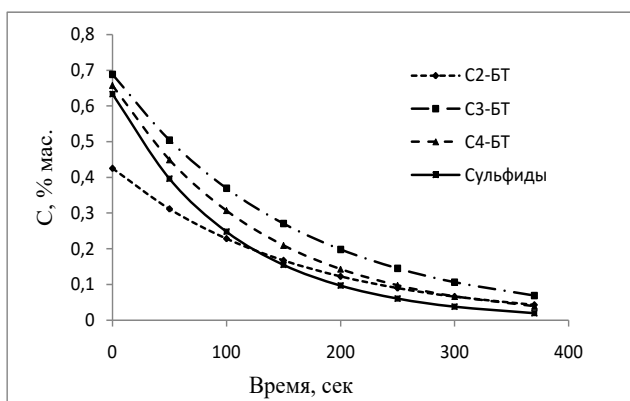


Рисунок 11 - Кинетическая кривая изменения концентраций сульфидов и бензотиофенов от времени.

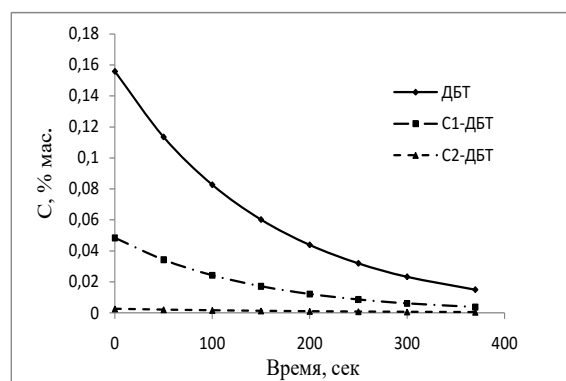


Рисунок 12 - Кинетическая кривая изменения концентраций дибензтиофенов от времени.

Полученные значения констант скоростей реакций гидрирования СС при гидроочистке дизельного топлива подтверждают, что наиболее реакционноспособными к гидрированию из индентифицированных групп серосодержащих соединений являются сульфиды, менее активно вступают в реакции гидрирования бензотиофены и дибензотиофены, причем триметилдибензотиофены, диметилбензотиофены и бензотиофены с четырьмя метильными радикалами наиболее трудно подвергаются гидрогенизации.

3. Финансовый менеджмент и ресурсоэффективность

3.1 Введение

Гидроочистка – один из наиболее распространённых процессов нефтепереработки и применяется практически на любом нефтеперерабатывающем заводе.

Данная работа отличается высокой ресурсоэффективностью и её спонсирование является выгодным финансовым вложением в связи с возрастающей ролью процессов гидроочистки в нефтеперерабатывающей промышленности, так как сегодня в данной области назревает необходимость разработки программных комплексов, реализующих математическую модель гидроочистки.

Целью магистерской диссертации является исследование кинетики превращения веществ в процессе гидроочистки дизельного топлива. Работа проводилась в химической лаборатории кафедры ТПУ «Химической технологии нефти и газа».

С точки зрения инновационных тенденций в развитии науки и техники в Российской Федерации финансирование данного проекта является выгодной инвестицией в благополучное развитие страны. Данный проект способствует ускоренному восстановлению высочайшего статуса инженерных решений и позволит внедрить конкурентоспособные инновационные технологии, и, таким образом, повысить престиж Российской Федерации на общемировой научно-технической арене.

3.2 Предпроектный анализ

3.2.1 Потенциальные потребители результатов исследования

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. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

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

		Товарный продукт		
		Дизельное топливо	Товарные бензины	Авиационное топливо
Компания	«Омский НПЗ»			
	«Томский НПЗ»			
	«Ангарская НХК»			

Рисунок 13 - Сегментирование рынка разработок в области математического моделирования гидроочистки дизельного топлива

Из рисунка 13 видно, что «Омский НПЗ» выпускает только дизельное топливо, «Томский НПЗ» – товарные бензины, а «Ангарская НХК» выпускает большое наименование продуктов, это дизельное топливо, товарные бензины, авиационное топливо.

Анализ рынка показал, что результаты исследования и разработка будут интересны и актуальны для таких компаний, как «Омский НПЗ» и «Ангарская НХК».

3.2.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Данный анализ был произведен с помощью оценочной карты (табл. 18), в которой: р – оксигидроксид железа, к1 – промышленный катализатор ГКД - 202, к2 – промышленный катализатор РК-442.

Таблица 18 - Оценочная карта для сравнения конкурентных промышленных катализаторов

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _р	Б _{к1}	Б _{к2}	К _р	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1.Повышение производительности труда пользователя	0,1	4	4	3	0,4	0,4	0,3
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,09	3	4	3	0,3	0,4	0,27
3. Надежность	0,05	3	5	4	0,3	0,5	0,2
4. Простота эксплуатации	0,08	5	4	3	0,5	0,4	0,24
5. Межрегенерационный пробег	0,1	2	4	4	0,4	0,4	0,4
6. Степень обессеривания	0,1	5	4	4	0,5	0,4	0,4
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,07	5	5	4	0,35	0,35	0,28
2. Уровень проникновения на рынок	0,07	3	5	4	0,21	0,35	0,28
3. Цена	0,07	5	3	3	0,35	0,21	0,21
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,08	3	5	5	0,21	0,4	0,4
5. Послепродажное обслуживание	0,06	4	4	4	0,28	0,24	0,24
6. Финансирование научной разработки	0,03	3	5	5	0,21	0,15	0,15
7. Срок выхода на рынок	0,04	4	4	4	0,28	0,16	0,16
8. Наличие сертификации разработки	0,06	3	5	4	0,21	0,3	0,18
Итого	1	52	61	61	4,3	4,66	3,71

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле [31]:

$$K = \sum V_i \cdot B_i \quad (28)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

V_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

Исходя из данных таблицы 18. К1 наиболее выгоден. К конкурентным преимуществам производимого продукта, можно отнести: надежность, конкурентоспособность, а также предполагаемый срок эксплуатации, что не мало важно для катализатора. Эти качества помогут завоевать доверие покупателей путем предложения товара высокого качества со стандартным набором определяющих его параметров.

3.2.2 SWOT-анализ

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

Таблица 19 – SWOT-анализ

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С1. Относительно невысокая денежная и временная затратность проекта;</p> <p>С2. Адекватность разработки;</p> <p>С3. Возможность ускорить разработку новых катализаторов;</p> <p>С4. Потенциальное улучшение качества дизельного топлива</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Недостаточная точность проведения испытания;</p> <p>Сл2. Неподтвержденность некоторых теоретических обоснований;</p> <p>Сл3. Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца; Сл4. Проведение испытания на оборудовании, не соответствующем всем необходимым требованиям гидроочистки дизельного топлива</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ</p> <p>В2. Использование инфраструктуры ОЭЗ ТВТ Томск</p> <p>В3. Появление потенциального спроса на новые разработки</p> <p>В4. Уменьшение значимости или достоинства конкурентных разработок</p>	<p>1. Простота применения и адекватность разработки может вызвать спрос на нее, а это в свою очередь увеличит количество спонсоров. Кроме того, унифицированность и адекватность разработки может уменьшить конкурентоспособность других разработок;</p> <p>2. Невысокая затратность проекта может привлечь больше сотрудников и исполнителей.</p>	<p>1. Инновационные инфраструктуры ТПУ и ОЭЗ ТВТ Томск могут оказать помощь в финансировании проекта. При снижении конкурентоспособности подобных разработок и при появлении спроса на новые может появиться возможность использования данной НИР в компаниях, использующих традиционные методы</p>

Продолжение таблицы 19

<p>Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии У2. Значимая конкуренция У3. Введения дополнительных государственных требований к сертификации У4. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства</p>	<p>1. Продвижение катализатора с целью создания спроса 2. Увеличение срока службы образца используемого в качестве катализатора 3. Поиск запасных источников финансирования, спонсоров в лице нефтеперерабатывающих предприятий, для которых может оказаться полезной данная разработка</p>	<p>1. Необходимо дальнейшее исследование катализатора: 2. Заключение договорённостей о поставках катализатора для анализа: 3. Приобретение необходимого оборудования для проведения испытаний опытного образца</p>
--	---	--

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

В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта. Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Каждый фактор помечается либо знаком «+» – сильное соответствие сильных сторон возможностям, либо знаком «-» – слабое соответствие; «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-».

Таблица 20 - Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта					
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4
	B1	-	-	-	+
	B2	-	-	-	+
	B3	+	+	+	-
	B4	+	+	+	-

Продолжение таблицы 20

Сильные стороны проекта					
Угрозы про-екта		C1	C2	C3	C4
	У1	0	+	0	-
	У2	+	+	+	+
	У3	-	-	-	0
	У4	-	-	-	-
Слабые стороны проекта					
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
	В1	-	-	-	+
	В2	-	-	0	+
	В3	+	+	+	0
	В4	+	+	-	-
Слабые стороны проекта					
Угрозы про-екта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
	У1	+	+	+	0
	У2	0	+	0	-
	У3	-	0	-	-
	У4	-	+	-	+

В случае, когда две возможности сильно коррелируют с одними и теми же сильными сторонами, с большой вероятностью можно говорить об их единой природе. В этом случае, возможности описываются следующим образом: В2В3С2С3.

В рамках третьего этапа должна быть составлена итоговая матрица SWOT-анализа приводится в табл. 21.

Таблица 21 - SWOT-анализ

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского про-екта:</p> <p>С1. Простота применения</p> <p>С2. Адекватность разработки</p>	<p>Слабые стороны научно-ис-следовательского проекта:</p> <p>Сл1. Отсутствие прототипа научной разработки</p> <p>Сл2. Отсутствие сертифика-ции</p>
--	---	---

Продолжение таблицы 21

	<p>С3. Более свежая информация, которая была использована для разработки проекта.</p> <p>С4. Относительно невысокая денежная и временная затратность проекта</p>	<p>Сл3. Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца</p> <p>Сл.4 Отсутствие бюджетного финансирования.</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ</p> <p>В2. Использование инфраструктуры ОЭЗ ТВТ Томск</p> <p>В3. Появление потенциального спроса на новые разработки</p> <p>В4. Уменьшение значимости или достоинства конкурентных разработок</p>	<p>Простота применения, адекватность разработки, использование более свежей информации в проекте увеличит спрос и конкурентоспособность НИР (В3В4С1С2С3). При подключении в работу инновационных структур уменьшается время разработки и появляются дополнительные денежные средства(В1В2С4).</p>	<p>Помощь в финансировании проекта и его сертификации могут оказать инновационные инфраструктуры(В1В2Сл2Сл4). Необходимо снизить конкурентоспособность подобных разработок и расширить использование данной НИР во многих компаниях (В3В4Сл1Сл3).</p>
<p>Угрозы:</p> <p>У1. Отсутствие спроса на новые технологии</p> <p>У2. Значимая конкуренция технологий производства</p> <p>У3. Введения дополнительных государственных требований к сертификации</p> <p>У4. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства</p>	<p>Использование более новой информации, простота и адекватность математической модели позволяют повысить спрос и конкуренцию разработки, что уменьшает влияние финансирования (С1С2С3У1У2У4). В силу малой затратности проекта представляется возможность вложения дополнительных денежных средств в другие услуги, такие как сертификация (С4У3).</p>	<p>Отсутствие прототипа, сертификации научной разработки, приведет к отсутствию спроса и отсутствию конкуренции проекта (У1У2Сл1Сл2Сл3), а отсутствие финансирования приведет к невозможности получения сертификации (У3Сл4).</p>

3.2.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Таблица 22– Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	3	4
	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	5
	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	4
	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	3	4
	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	4	5
	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	5
	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	4
	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	4
	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	4
	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	4	3
	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	2	2

Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	2
Имеется команда для коммерциализации научной разработки	2	2
Проработан механизм реализации научного проекта	3	3
ИТОГО БАЛЛОВ	48	55

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле [31]:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i \quad (29)$$

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

B_i – балл по i -му показателю.

Значение $B_{\text{сум}}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Так, если значение $B_{\text{сум}}$ получилось от 75 до 60, то такая разработка считается перспективной, а знания разработчика достаточными для успешной ее коммерциализации. Если от 59 до 45 – то перспективность выше среднего. Если от 44 до 30 – то перспективность средняя. Если от 29 до 15 – то перспективность ниже среднего. Если 14 и ниже – то перспективность крайне низкая.

Значение степени проработанности научного проекта $B_{\text{сум}}=48$ и уровня имеющихся знаний у разработчика $B_{\text{сум}}=55$ позволяет говорить о перспективности выше среднего готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации.

3.2.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

В качестве метода коммерциализации выбран проектный инжиниринг, Анализ рынка, проведенный ранее показал, что для данного проекта целевыми потребителями (Заказчиками) выступают две российских компании, при этом

выбор инжиниринга в качестве метода коммерциализации позволит проецировать результаты исследования на аналогичные процессы, а также позволит использовать работу в качестве шаблона, последовательности определенных операций для выполнения исследований других процессов.

3.3 Инициация проекта

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

Таблица 23 - Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
«Омский НПЗ»	Оптимизация существующей технологии
«Ангарская НХК»	Усовершенствование существующей технологии

Таблица 24 - Цели и результат проекта

Цели проекта:	Изучение структурно группового состава исходной дизельной фракции до и после процесса гидроочистки с целью нахождения кинетических параметров протекающих химических реакций.
Ожидаемые результаты проекта:	Найти значения констант скоростей превращения серосодержащих соединений и энергию активации.
Критерии приемки результата проекта:	Расчет кинетических параметров и написание кинетической модели

Продолжение таблицы 24

Требования к результату проекта:	Требование:
	Стандартизация готового продукта

3.3.1 Организационная структура проекта

Таблица 25 - Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо-затраты, час.
1	Кривцова Надежда Игоревна, НИ ТПУ, кафедра ХТТ и ХК, к. т. н.	Руководитель проекта	Координация деятельности проекта	20
2	Клименко Виктория Викторовна, НИ ТПУ, кафедра ХТТ и ХК, магистрант	Исполнитель по проекту	Выполнение НИР	200
3	Инженер	Обслуживающий персонал	Предоставление исходных данных для исследования, экспертная оценка результатов исследования	60
ИТОГО:				280

3.3.2 Ограничения и допущения проекта

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

Таблица 26 - Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	-
3.1.1. Источник финансирования	-
3.2. Сроки проекта:	15.01.16-31.05.16
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	10.03.16
3.2.2. Дата завершения проекта	31.05.16

3.4 Планирование управления научно-техническим проектом

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

План управления научным проектом должен включать в себя следующие элементы:

3.4.1. Иерархическая структура работ проекта

Структура работ по проекту представлена в виде схемы на рисунке 14.



Рисунок 14 – Схема иерархической структуры работ

3.4.2. Контрольные события проекта

Таблица 27 – Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Сбор исходных данных о содержании серы в различных группах сернистых соединений и структурно-групповым составом	15.01.16	Получены свойства исходных веществ. Изучен процесс гидроочистки дизельного топлива: основная технологическая схема, влияние технологических параметров на процесс, катализаторы, химизм и механизм процесса
2	Нахождение значений констант скоростей превращения серосодержащих соединений и энергий активаций	15.02.16	Для написания кинетической модели получены значения констант скоростей превращения серосодержащих соединений и энергий активаций.
3	Написание кинетической модели	28.02.16	Получены кинетические параметры, т.е. найдены эффективные константы скоростей превращения серосодержащих соединений по возможным маршрутам

Продолжение таблицы 27

			протекающих реакций в процессе гидроочистки.
4	Расчет кинетических параметров, т.е. нахождение эффективных констант скоростей превращения серосодержащих соединений по возможным маршрутам протекающих реакций в процессе гидроочистки.	15.03.16	Выполненный расчет, с оформленными результатами
5	Анализ и интерпретация результатов.	20.05.16	Вынесены рекомендации

3.4.3. План проекта

Таблица 28 - Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1.1	Гидроочистка дизельного топлива	12	15.03.16	27.03.16	Клименко В.В.
1.2	Определение концентрации	14	28.03.16	10.04.16	Клименко В.В.
1.3	Идентификация групп сернистых соединений	4	11.04.16	15.04.16	Клименко В.В. Кривцова Н.И.
2.1	Сравнение времени удерживания	4	16.04.16	20.04.16	Клименко В.В. Кривцова Н.И.

Продолжение таблицы 28

3.1	Значения констант скоростей превращений	8	21.04.16	29.04.16	Клименко В.В. Кривцова Н.И.
3.2	Нахождение кинетических параметров	11	30.04.16	11.05.16	Клименко В.В.
4.1	Интерпретация результатов	20	11.05.16	31.05.16	Клименко В.В. Кривцова Н.И.
Итого:		73			

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ (таблица 29).

Таблица 29 - Календарный план-график

Вид работ	Исполнители	Т _к , кал,дн.	Продолжительность выполнения работ																
			январь		февраль			март			апрель			май					
			2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3			
Гидроочистка дизельного топлива	Магистрант	12																	
Определение концентрации	Магистрант	14																	
Идентификация групп сернистых соединений	Магистрант, руководитель	4																	
Сравнение времени удерживания	Магистрант, руководитель	4																	

Продолжение таблицы 29

Значения кон- стант скоростей превращений	Магистрант, руководитель	8													
Нахождение ки- нетических пара- метров	Магистрант	11													
Интерпретация результатов	Магистрант, руководитель	20													

Магистрант 

Руководитель 

Сетевой график – графическое отображение комплекса работ по теме с установленными между ними взаимосвязями.

Составление сетевого план-графика основывается на методе критического пути.

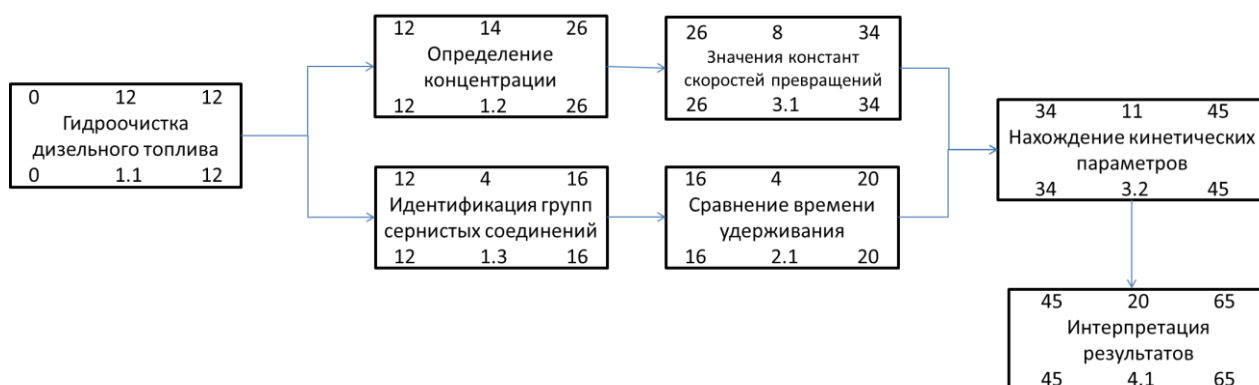


Рисунок 15 – Сетевой план-график

Таблица 30 -Параметры сетевого графика

Название работы	№ раб.	$T_{\text{кал}}$	$t_{\text{рн}}$	$t_{\text{ро}}$	$t_{\text{пн}}$	$t_{\text{по}}$	$R_{\text{п}}$	$R_{\text{с}}$
Гидроочистка дизельного топлива	1.1	12	0	12	0	12	0	0
Определение концентрации	1.2	14	14	26	12	26	14	2
Идентификация групп сернистых соединений	1.3	4	12	16	12	16	0	14
Сравнение времени удерживания	2.1	4	16	20	16	20	6	0
Значения констант скоростей превращений	3.1	8	26	34	26	34	0	6

Продолжение таблицы 30

Нахождение кинетический параметров	3.2	11	34	45	34	45	0	0
Интерпретация результатов	4.1	20	45	65	45	65	0	0
	i	120						
Резерв времени полного пути $R(L_{п})=20$								
Критический путь $T_{кр} = 73$								

3.5 Бюджет научного исследования

Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов) (таблица 31).

Таблица 31 – Группировка затрат по статьям, руб.

Затраты по статьям						
Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ. Амортизация за 34 дня	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды (30,5%)	Затраты на электроэнергию	Итого плановая себестоимость
1486,3	33745,2	105121,5	11233,91	35488,4	8607,2	195682,5

Таблица 32 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Количество	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Оксид алюминия	1 кг	420	420
Гексан	1,2 л	280	336
Этанол	0,9 л	200	180
Бензол	0,8 л	410	328
Серная кислота	0,1 л	1500	150

Продолжение таблицы 32

Формалин	0,1 л	290	29
Всего за материалы			1443
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)			43,3
Итого по статье C_m			1486,3

Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

Таблица 33 – Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, руб.	Общая стоимость оборудования, руб.
1	Лабораторная каталитическая установка	1	4 000 000	4 000 000
2	Рентгено-флуоресцентный спектрометр СПЕКТРОСКАН SL	1	915 200	915 200
3	Хроматограф «Кристалл-2000М»	1	260 000	260 000
Итого			5 175 200	5 175 200
Амортизация за 34 дня			33745,2	

Для лабораторного оборудования норма амортизации принята – 7% из расчета срока службы основного оборудования – 15 лет.

Расчеты затрат на электроэнергию приведены в таблице 34. Затраты на электроэнергию = Кол-во дней * кол-во ч/д * М,кВт/ч * стоимость 1 кВт (руб.).

Таблица 34 – Расчет затрат на электроэнергию

Наименование оборудования	Количество дней	Кол-во ч/д	М,кВт/ч	Стоимость 1 кВт (руб.)	Затраты, руб.
Лабораторная каталитическая установка	34	8	10	2,93*	7969,6
Рентгено-флуоресцентный спектрометр СПЕКТРОСКАН SL	34	4	0,1		39,8

Продолжение таблицы 34

Хроматограф «Кристалл-2000М»	34	4	1,5		597,7
Итого					8607,2

**Примечание-по данным интернет-источникам.*

Основная заработная плата

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату [31].

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп} \quad (30)$$

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

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя (лаборанта, инженера) рассчитывается по следующей формуле [31]:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб} \quad (31)$$

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

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

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле [31]:

$$Z_{дн} = \frac{Z_{м} \cdot M}{F_{д}} \quad (32)$$

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

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

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

$F_{д}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. Дн;

Таблица 35 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистр
Календарное число дней	73	73
Количество нерабочих дней	25	25
-выходные дни	22	22
-праздничные дни	3	3
Потери рабочего времени		
-отпуск	6	-
-невыходы по болезни		
Действительный фонд рабочего времени	42	48

Месячный должностной оклад работника [31]:

$$Z_m = Z_b \cdot (k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (33)$$

где Z_b – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от Z_b);

k_d коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5 (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: 15-20 % от Z_b);

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

Таблица 36 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	Z_b , руб.	$k_{пр}$	k_d	k_p	Z_m , Руб	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб.дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	23264,86	0,3	0,5	1,3	54437,76	2228,95	42	93615,9
Магистрант	5850	-	-	-	5850	239,7	48	11505,6

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы [31]:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} \quad (34)$$

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

$k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

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

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала:

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

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15 % от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы [31]:

В табл. приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 37 – Заработная плата исполнителей НИИ, руб.

Заработная плата	Руководитель	Магистрант
Основная зарплата	93615,9	11505,6
Дополнительная зарплата	11233,91	-
Итого по статье $C_{\text{зп}}$	116355,4	

Отчисления на социальные нужды – это такая статья, которая включает в себя отчисления во внебюджетные фонды [31].

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (35)$$

где $k_{\text{внеб}}=30,5$ % коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Таблица 38 – Отчисления на социальные нужды, руб.

	Руководитель
Зарплата	116355,4
Отчисления на социальные нужды	35488,4

3.6. Организационная структура проекта

Наиболее подходящей является проектная организационная структура научного проекта.

Таблица 39 - Выбор организационной структуры научного проекта

Критерии выбора	Функциональная	Матричная	Проектная
Степень неопределенности условий реализации проекта	Низкая	Высокая	Высокая
Технология проекта	Стандартная	Сложная	Новая
Сложность проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимозависимость между отдельными частями проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Критичность фактора времени (обязательства по срокам завершения работ)	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимосвязь и взаимозависимость проекта от организаций более высокого уровня	Высокая	Средняя	Низкая

3.6.1. Матрица ответственности

Для распределения ответственности между участниками проекта формируется матрица ответственности (табл. 40).

Таблица 40 - Матрица ответственности

Этапы проекта	Исполнитель/магистрант	Руководитель
Эксперимент	И	
Анализ данных	И	

Продолжение таблицы 40

Результаты	И	У
Кинетическая модель	И	О

Степень участия в проекте может характеризоваться следующим образом:

Ответственный (О)– лицо, отвечающее за реализацию этапа проекта и контролирующее его ход.

Исполнитель (И) – лицо (лица), выполняющие работы в рамках этапа проекта.

Утверждающее лицо (У) – лицо, осуществляющее утверждение результатов этапа проекта (если этап предусматривает утверждение).

Согласующее лицо (С) – лицо, осуществляющее анализ результатов проекта и участвующее в принятии решения о соответствии результатов этапа требованиям.

3.6.2 План управления коммуникациями проекта

Таблица 41 - Пример плана управления коммуникациями

№ п/п	Какая информация передается	Кто передает информацию	Кому передается информация	Когда передает информацию
1.	Статус проекта	Руководитель проекта	Руководителю проекта	Еженедельно
2.	Обмен информацией о текущем состоянии проекта	Исполнитель проекта	Руководителю проекта	Еженедельно
3.	Документы и информация по проекту	Ответственное лицо по направлению	Руководителю проекта	Не позже сроков графиков и к. точек

Продолжение таблицы 41

4.	О выполнении контрольной точки	Исполнитель проекта	Руководителю проекта	Не позже дня контрольного события по плану управления
----	--------------------------------	---------------------	----------------------	---

3.6.3 Реестр рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты.

Таблица 42 – Реестр рисков

№	Риск	Вероятность наступления (1-5)	Влияние риска (1-5)	Уровень риска*	Способы смягчения риска
1	Разработка более дешевого катализатора	3	5	Средний	Совершенствование продукта
2	Проблемы в получении сырья для изготовления катализатора	2	5	Низкий	Поиск других источников сырья

Примечание: Уровень риска может быть: высокий, средний или низкий в зависимости от вероятности наступления и степени влияния риска. Риски с наибольшей вероятностью наступления и высокой степенью влияния будут иметь высокий уровень, риски же с наименьшей вероятностью наступления и низкой степенью влияния соответственно низкий уровень.

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

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

Показатели экономической эффективности проекта учитывают финансовые последствия его осуществления для предприятия, реализующего данный проект. В этом случае показатели эффективности проекта в целом характеризуют с экономической точки зрения технические, технологические и организационные проектные решения.

Бюджетная эффективность характеризуется участием государства в проекте с точки зрения расходов и доходов бюджетов всех уровней.

Кроме выше перечисленных видов эффективности можно выделить ресурсный эффект (характеризуется показателями, отражающими влияние инновации на объем производства и потребления того или иного вида ресурса), научно-технический (оценивается показателями новизны и полезности) и др.

3.7.1 Оценка абсолютной эффективности исследования

Составим план денежных потоков [32]:

Таблица 43 - План денежных потоков

№	Показатель, тыс.руб	Номер шага (периода)расчета (<i>t</i>)					
		0	1	2	3	4	5
Операционная деятельность							
1	Выручка без НДС	0,0	400	480	576	691,2	829,44

Продолжение таблицы 43

2	Полные текущие издержки, в том числе:	0,0	-195,6	-234,7	-281,7	-338,0	-405,6
3	Прямые материальные затраты	0,0	-1,49	-1,8	-2,15	-2,6	-3,1
4	ФОТ основных рабочих, включая взносы во внебюджетные фонды	0,0	-151,8	-182,2	-218,6	-262,3	-314,8
5	Силовая энергия	0,0	-8,607	-10,3	-12,4	-14,9	-17,9
6	Общепроизводственные расходы	0,0	-33,7	-40,4	-48,5	-58,2	-69,9
7	Денежный поток от производственной (операционной) деятельности (п.1-п.2)	0,0	595,6	714,7	857,7	1029,2	1235,0
Инвестиционная деятельность							
7	Поступление инвестиций	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
8	Капиталовложения, обслуживание инвестиций	-500,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
9	Сальдо от инвестиционной деятельности (п.7+п.8)	-500,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	Сальдо суммарного потока (п.6+п.7)	-500,0	595,6	714,7	857,7	1029,2	1235,0
11	Сальдо накопленного потока	-500,0	95,6	810,3	1668	2697,2	3932,2
12	Коэффициент дисконтирования при ставке дохода 10%	1,00	0,909	0,826	0,751	0,683	0,621
13	Дисконтированное сальдо суммарного потока (стр.10*стр.12)	-500	541,4	590,3	644,1	702,9	766,9
14	Дисконтированные инвестиции (стр.8*стр.12)	-500,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Чистый доход (ЧД) указан в последнем столбце 5 строки 15 таблицы: ЧД=3932,2 тыс.руб. Определим ЧДД проекта при норме дисконта $E=10\%$, приводя поток к шагу 0 ($t_0=0$). Чистый дисконтированный доход определяется суммированием строки 17: ЧДД = 2745,6 тыс.руб. Таким образом, проект эффективен.

ВНД определяется, исходя из стр.10, подбором значения нормы дисконта. В результате получим $ВНД=135\%$. Это еще раз подтверждает эффективность проекта, так как $ВНД>E$. Потребность в финансировании (ПФ) определяется максимальным отрицательным значением по строке 15 и равно 500 тыс.руб (в периоде 1).

Сроком окупаемости (payback period) называется продолжительность периода от момента разработки проекта до момента окупаемости. Он определяется путем сопоставления произведенных капитальных вложений с величиной доходов от реализации проекта. Моментом окупаемости называется тот наиболее ранний момент времени в расчетном периоде, после которого текущий чистый доход $ЧД(k)$ становится и в дальнейшем остается неотрицательным. При оценке эффективности срок окупаемости, как правило, выступает только в качестве ограничения. Для более полной оценки эффективности ИП определяется срок окупаемости с учетом дисконтирования [31].

$$t = \frac{-C_{н3}}{C_{сум4}} = \frac{500}{595,6} = 0,84 \text{ периода} \quad (36)$$

Где $C_{сум2}$ - сальдо суммарного потока 2 периода;

$C_{н1}$ - сальдо накопленного потока 1 периода.

Срок окупаемости, отсчитанный от начала нулевого периода, составляет 1,84 года, если же отсчитывать его от начала операционной деятельности (конец нулевого периода), он окажется равным 0,84 года.

При оценке эффективности инвестиционных проектов так же часто используются:

индекс доходности затрат - отношение суммы денежных притоков (накопленных поступлений) к сумме денежных оттоков (накопленным платежам) с учетом и без учета дисконтирования;

индекс доходности инвестиций (ИД) - отношение суммы доходов от производственной (операционной) деятельности к абсолютной величине капитальных вложений. Он равен увеличенному на единицу отношению ЧД к накопленному объему инвестиций. ИД определяется как с учетом, так и без учета дисконтирования;

При расчете ИД могут учитываться либо все капиталовложения за расчетный период, включая техническое перевооружение, либо только первоначальные капиталовложения, осуществляемые до ввода проекта в эксплуатацию. Если ЧД положителен, то индексы доходности затрат и инвестиций должны превышать 1 [31].

$$ИД = 1 + \frac{ЧД}{К} = 1 + \frac{3932,2}{500,0} = 8,86 \quad (37)$$

Для определения дисконтированного индекса доходности (ИДД) в нашем примере, найдем сумму дисконтированных инвестиций (ДК). Для всех инвестиций ДК равна абсолютной величине суммы элементов строки 18, т.е. ДК=500,0 тыс.руб. Тогда [31]:

$$ИДД = 1 + \frac{ЧДД}{ДК} = 1 + \frac{766,9}{500,0} = 2,53 \quad (38)$$

Так как ЧДД > 0, то ИДД > 1.

Степень устойчивости проекта по отношению к возможным изменениям условий реализации может быть охарактеризована показателями границ безубыточности и предельных значений таких параметров проекта, как объемы производства, цены производимой продукции, ограниченность применяемых ресурсов и пр. Одним из наиболее распространенных показателей этого типа является уровень безубыточности.

Уровнем безубыточности $УБ_t$ в периоде t называется отношение "безубыточного" объема продаж (производства) к проектному на этом шаге. Под "безубыточным" понимается объем продаж, при котором чистая прибыль становится равной нулю. При определении этого показателя принимается, что общие текущие издержки производства могут быть разделены на условно-постоянные (не изменяющиеся при изменении объема производства) и условно-переменные, изменяющиеся прямо пропорционально объемам производства.

Расчет уровня безубыточности в периоде t ($УБ_t$) производится по формуле [31]:

$$УБ_t = \frac{C_t - C_{vt} - DC_t}{V_t - C_{vt}} \quad (39)$$

Где V_t - объем производства (продаж) в периоде t ;

C_t - полные текущие издержки производства продукции (производственные затраты включая амортизацию, налоги и иные отчисления, относимые как на себестоимость, так и на финансовые результаты, кроме налога на прибыль) в периоде;

C_{vt} - условно-переменная часть полных текущих издержек производства (включающая материальные затраты, расходы на заработную плату основных рабочих, отчисления во внебюджетные фонды, силовую электроэнергию и иные затраты, осуществляемые пропорциональные выручке);

DC_t - доходы от внереализационной деятельности за вычетом расходов по этой деятельности в периоде.

Обычно проект считается устойчивым, если в расчетах по проекту в целом уровень безубыточности не превышает 0,6 - 0,7 после освоения проектных мощностей. Близость уровня безубыточности к 1 (100%), как правило, свидетельствует о недостаточной устойчивости проекта к колебаниям спроса на продукцию в данном периоде. Даже удовлетворительные значения уровня безубыточности не гарантируют эффективность проекта (положительность ЧДД). В то же время, высокие значения уровня безубыточности в отдельных периодах не могут

рассматриваться как признак нерезализуемости проекта (например, на этапе освоения вводимых мощностей или в период капитального ремонта дорогостоящего высокопроизводительного оборудования они могут превышать 100 %).

Оценим уровень безубыточности для проекта, описанного в примере (табл. 44). Обычно к переменным относят все прямые затраты (материальные, зарплата основных рабочих-сдельщиков, силовая энергия) и затраты на сбыт, а остальные - к постоянным. Расчет сведем в таблицу. Данные из предыдущего примера берем по абсолютной величине (со знаком "плюс").

Таблица 44 - Расчет безубыточности

Показатель, млн.руб	Номер шага (периода)расчета (t)				
	1	2	3	4	5
Выручка без НДС	400	480	576	691,2	829,44
Полные текущие издержки, в том числе:	-195,6	-234,7	-281,7	-338,0	-405,6
прямые материальные затраты	-1,49	-1,8	-2,15	-2,6	-3,1
ФОТ основных рабочих, включая взносы во внебюджетные фонды	-151,8	-182,2	-218,6	-262,3	-314,8
Силовая энергия	-8,607	-10,3	-12,4	-14,9	-17,9
Общепроизводственные расходы	-33,7	-40,4	-48,5	-58,2	-69,9
Условно переменные издержки (стр3+4+5)	161,897	194,3	233,15	279,8	335,8
Уровень безубыточности УБt [(стр. 2 - стр.7)/(стр. 1 - стр. 7)]	1,501	1,502	1,502	1,502	1,502

Из проведенных расчетов можно заключить, что устойчивость проекта особых подозрений не вызывает.

Социальная эффективность научного проекта учитывает социально-экономические последствия осуществления научного проекта для общества в целом

или отдельных категорий населений или групп лиц, в том числе как непосредственные результаты проекта, так и «внешние» результаты в смежных секторах экономики: социальные, экологические и иные внеэкономические эффекты.

Для оценки социальной эффективности научного проекта на магистранта необходимо выявить критерии социальной эффективности, на которые влияет реализация научного проекта и оценить степень их влияния.

Таблица 45 - Критерии социальной эффективности

ДО	ПОСЛЕ
Использование топлива с высоким содержанием сернистых соединений существенно. Это снижает срок службы катализатора и узлов выхлопной системы.	Содержание серы не более 0,2 % в массовых долях
Чрезмерное содержание в дизельном топливе сернистых соединений приводит к быстрой коррозии поверхностей форсунок, поршневых колец и подшипников, что приводит к сокращению интервалов между выполнением профилактических и ремонтных работ	Содержание серы не более 0,2 % в массовых долях
Выбросы диоксида серы в окружающую среду	Содержание серы не более 0,2 % в массовых долях

3.7.2 Оценка сравнительной эффективности исследования

Проведем анализ сравнительной эффективности исследования текущего проекта и его аналога. Для проведения аналогичного исследования может потребоваться более дорогое оборудование, в частности, каталитическая установка исследования процессов в условиях повышенных давлений. Также возможно проведение исследования более квалифицированным работником, что будет отражено в расходах на заработную плату.

Таблица 46 – Группировка затрат по статьям аналогов разработки

Вариант исполнения аналога №	Сырье, материалы	Специальное оборудование	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Затраты на электроэнергию	Отчисления на социальные нужды	Итого плановая себестоимость
Разработка	1486,3	33745,2	105121,5	11233,9	35488,4	8607,2	195682,5
Аналог	1679,5	38132,1	118787,3	12694,3	40101,9	9726,1	221121,2

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как [31]:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{195682,5}{221121,2} = 0,88; \quad (40)$$

$$I_{\Phi}^{a1} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{221121,2}{221121,2} = 1 \quad (41)$$

где I_{Φ}^p - интегральный финансовый показатель разработки; Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения; Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разы.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом [31]:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a \quad (42)$$

$$I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p \quad (43)$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов; a_i – весовой коэффициент i -го параметра; b_i^a , b_i^p – бальная оценка i -го параметра

для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания; n – число параметров сравнения.

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

Таблица 47 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,15	4	4
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	4	5
3. Срок эксплуатации	0,20	3	4
4. Цена	0,25	5	3
5. Надежность	0,25	3	4
ИТОГО	1	19	20

$$I_m^p = 3,8; \quad (44)$$

$$I_1^A = 3,9 \quad (45)$$

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{финр}^p$) и аналога ($I_{финр}^a$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле [31]:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p} = \frac{3,8}{0,88} = 4,32; \quad (46)$$

$$I_{финр}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_\phi^{a1}} = \frac{3,9}{1} = 3,9 \quad (47)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность проекта [31]:

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^p}{I_{\text{финр}}^{a1}} = \frac{4,32}{3,9} = 1,11 \quad (48)$$

где $\mathcal{E}_{\text{ср}}$ – сравнительная эффективность проекта; $I_{\text{мэ}}^p$ – интегральный показатель разработки; $I_{\text{мэ}}^a$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 48 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Аналог	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	0,88
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,9	3,8
3	Интегральный показатель эффективности	3,9	4,32
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,11	

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

4 Социальная ответственность

4.1 Введение

Обеспечение безопасности жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности является одним из национальных приоритетов в целях сохранения человеческого капитала. В 2014 году правительством РФ подписано Генеральное соглашение с общероссийскими объединениями профсоюзов и работодателей на 2014-2016 годы [33]. Для решения задач по улучшению условий и охраны труда, промышленной и экологической безопасности, внедряется система специальной оценки условий труда, совершенствуется система и методы проведения предварительных при поступлении на работу и периодических медицинских осмотров (обследований) работников, занятых во вредных и (или) опасных условиях труда, совершенствуется система обеспечения работающих современными средствами индивидуальной защиты и т.д. [33].

Целью магистерской диссертации является исследование кинетики превращения веществ в процессе гидроочистки дизельного топлива. Работа проводилась в химической лаборатории кафедры ТПУ «Химической технологии нефти и газа». В работе использовались токсичные, летучие вещества, вдыхание которых может вызвать острое отравление, головокружение, усталость и головную боль. Работы с такими веществами проводились с использованием средств индивидуальной защиты при работающей вытяжной вентиляции. Кроме того, использовалось такое оборудование, как каталитическая установка для исследования процессов в условиях повышенных давлений, анализатор рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный для определения серы, хроматограф и т. д.

Система управления охраной труда даёт предприятию возможность разработать свою концепцию по охране труда, установить цели (целевые показатели) охраны труда, организовать трудовые процессы с принятием необходимых мер повышения результативности охраны труда, а также создать социально-ориентированное производство, исключить ущерб в результате аварий, инцидентов и несчастных случаев [34]. Ненадлежащее соблюдение нормативов может привести к авариям на предприятии и остановкам производства, включая остановки

в связи с ремонтом установок и отдельных химических аппаратов в силу непредвиденных обстоятельств, что чревато не только экономическими убытками. Как показывает история становления и развития химической промышленности, нельзя исключать также возможность экологической катастрофы при ненадлежащем обеспечении безопасности и строгой регламентированности, что включает большое количество этапов, начиная охраной труда индивидуальных работников и заканчивая строгими управленческими принципами на предприятии в целом.

В настоящее время, согласно Федеральному закону [35] в целях проведения специальной оценки условий труда исследованию (испытанию) и измерению подлежат следующие вредные и (или) опасные факторы производственной среды:

- физические факторы – шум, инфразвук, ультразвук воздушный, вибрация общая и локальная, ионизирующие излучения, параметры микроклимата (температура воздуха, относительная влажность воздуха, скорость движения воздуха), параметры световой среды (искусственное освещение (освещенность) рабочей поверхности) и т.д.;
- химические факторы – химические вещества и смеси, измеряемые в воздухе рабочей зоны и на кожных покровах работников;
- биологические факторы – микроорганизмы-продуценты, живые клетки и споры, содержащиеся в бактериальных препаратах и др.

4.2 Анализ опасных и вредных факторов

4.2.1 Вредные вещества

Вредным фактором химической лаборатории является наличие токсических, раздражающих веществ, проникающих через органы дыхания, при непосредственном контакте кожных покровов с агрессивными веществами или при попадании внутрь [36]. Для предотвращения вреда и выведения их из организма, установлены нормы и условия бесплатной выдачи работникам, занятым на рабо-

тах с вредными условиями труда, молока или других равноценных пищевых продуктов [37].

В процессе разделения сырья и продуктов гидроочистки в качестве сорбента в данной работе использовался оксид алюминия, а в качестве элюента – гексан, бензол и этиловый спирт, объектом являлось дизельное топливо.

Дизельное топливо – жидкий продукт, использующийся как топливо в дизельном двигателе внутреннего сгорания, а также в газодизелях. Этот вид топлива получается из керосиново-газойлевых фракций прямой перегонки нефти. Дизельное топливо - это смесь алканов, циклоалканов и ароматических углеводородов и их производных. Средняя молекулярная масса составляет 110-230, температура кипения – 170-380 °С [38].

Оксид алюминия Al_2O_3 – бесцветные, нерастворимые в воде кристаллы. Молярная масса 101,96 г/моль, температура плавления – 2053 °С, температура кипения 3000 °С, плотность 33,97 г/см³ [38].

Этанол – одноатомный спирт с химической формулой C_2H_5OH , второй представитель гомологического ряда одноатомных спиртов, при стандартных условиях летучая, горючая, бесцветная прозрачная жидкость. Молекулярная масса 46,069 г/моль, температура плавления – 114,15 °С, Температура кипения 78,39 °С [38]. Этиловый спирт также используется как топливо, в качестве растворителя, как наполнитель в спиртовых термометрах и как дезинфицирующее средство (или как компонент его).

Гексан – насыщенный углеводород с химической формулой C_6H_{14} , относящийся к классу алканов. Бесцветная жидкость со слабым запахом (напоминающим дихлорэтан). Пары гексана обладают сильным наркотическим действием. Молярная масса 86,18 г/моль, температура плавления – 95 °С, температура кипения 68 °С, плотность 0,6548 г/см³ [38].

Бензол – органическое химическое соединение с химической формулой C_6H_6 , бесцветная жидкость со специфическим сладковатым запахом. Простейший ароматический углеводород. Токсичен, обладает канцерогенными

свойствами. Молярная масса 78,11 г/моль, температура плавления – 5,5 °С, температура кипения 81 °С, плотность 0,8786 г/см³ [38]. Подобно ненасыщенным углеводородам бензол горит сильно коптящим пламенем. С воздухом образует взрывоопасные смеси, хорошо смешивается с эфиром, бензином и другими органическими растворителями, с водой образует азеотропную смесь с температурой кипения 69,25 °С (91 % бензола).

Для проведения формалитовой реакции в работе использовали концентрированную серную кислоту (98% р-р H₂SO₄) и 10 % раствор формалина.

Серная кислота H₂SO₄ – сильная двухосновная кислота, отвечающая высшей степени окисления серы (+6). При обычных условиях концентрированная серная кислота – тяжёлая маслянистая жидкость без цвета и запаха, с кислым «медным» вкусом. Молярная масса 98,08 г/моль, температура плавления –10,38 °С, температура кипения 279,6 °С, плотность 1,8356 г/см³ [38].

Формалин – водный раствор формальдегида (метиленгликоль с химической формулой CH₂O * H₂O * CH₃OH), стабилизированный метанолом. Бесцветная прозрачная жидкость. При хранении допускается образование мути или белого осадка.

Таблица 49 – Характеристики токсичных свойств сырья и вспомогательных материалов [39].

Наименование вещества	№ CAS	Формула	Величина ПДК, мг/м ³	Преимущественное агрегатное состояние в воздухе в условиях производства	Класс опасности	Особенности действия на организм
Этанол	64-17-5	C ₂ H ₆ O	2000/1000	п	4	-
Гексан	110-54-3	C ₆ H ₁₄	900/300	п	4	-
Серная кислота ⁺	7664-93-9	H ₂ O ₄ S	1	а	2	-

Продолжение таблицы 49

Бензол ⁺	71-43-2	C ₆ H ₆	15/5	п	2	К
Формальдегид ⁺	50-00-0	CH ₂ O	0,5	п	2	О, А
диАлюминий триоксид (в виде аэрозоля дезинтеграции)	1344-28-1	Al ₂ O ₃	-/6	а	4	Ф

В соответствии с классификацией Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. №426-ФЗ «О специальной оценке условий труда». условия труда по степени вредности и опасности подразделяются на четыре класса - оптимальные, допустимые, вредные и опасные условия труда.

Использованы следующие обозначения:

О - вещества с остронаправленным механизмом действия, требующие автоматического контроля за их содержанием в воздухе, А - вещества, способные вызывать аллергические заболевания в производственных условиях, К - канцерогены, Ф - аэрозоли преимущественно фиброгенного действия, п - пары и/или газы, а - аэрозоль, + - соединения, при работе с которыми требуется специальная защита кожи и глаз; символ проставлен вслед за наименованием вещества.

4.2.2 Освещение

Вредным фактором химической лаборатории является недостаток естественного света в труднодоступных местах.

Важным условием для выполнения работы является качественное освещение. Отсутствие достаточной освещенности снижает остроту восприятия и увеличивает риск несчастных случаев.

Согласно СНиП 23-05-95 производственное освещение подразделяют на естественное и искусственное [40]. Помещения с постоянным пребыванием людей имеют, как правило, естественное освещение.

Нормированные значения КЕО, e_N , для зданий, располагаемых в различных районах (приложение Д) следует определять по формуле

$$e_N = e_H m_N \quad (49)$$

где N - номер группы обеспеченности естественным светом; e_H - значение КЕО; m_N - коэффициент светового климата.

Для создания оптимальной освещенности рабочего места в лаборатории имеются остекленные оконные проемы, люминесцентные лампы дневного освещения. Освещённость рабочих поверхностей не менее 200 лк.

Плохое и неравномерное освещение приводит к снижению зрительных функций, повышается уровень утомляемости, что отрицательно влияет на общую работоспособность.

Для обеспечения нормируемых значений освещенности в рабочих помещениях имеются остекленные оконные проемы, люминесцентные лампы дневного освещения; проводится чистка стекол оконных рам и светильников два раза в год и своевременная замена перегоревших ламп.

4.2.3 Уровень шума

Вредным фактором химической лаборатории является повышенный уровень шума при работе системы вентиляции.

Уровень шума на рабочих местах соответствует требованиям ГОСТ [41] и санитарным нормам.

Характеристикой постоянного шума на рабочих местах являются уровни звукового давления L в дБ в октавных полосах со среднегеометрическими частотами 31,5, 63, 125, 250, 500, 1000, 2000, 4000, 8000 Гц, определяемые по формуле:

$$L = 20 \log \frac{p}{p_0} \quad (50)$$

где p — среднее квадратическое значение звукового давления, Па;
 p_0 — исходное значение звукового давления в воздухе $p_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ Па.

Уровни звукового давления в составных полосах со среднегеометрическими частотами, уровни звука и эквивалентные уровни звука приведены ниже (таблица 50) [41].

Таблица 50 - Значение предельно допустимого звукового давления

Вид трудовой деятельности, рабочие места	Уровни звукового давления, дБ, в составных полосах со среднегеометрическими частотами, Гц									Уровни звука и эквивалентные уровни звука, дБА
	1,5	3	5	2250	5500	1000	2000	4000	8000	
Химическая лаборатория	103	91	83	77	73	70	68	66	64	75

Уровень звука в лаборатории не должен превышать 80 дБА. Вредное воздействие шума проявляется в прогрессирующем понижении слуха, что приводит к профессиональной глухоте; появляются головные боли, повышенная утомляемость; также может понижаться иммунитет человека.

4.2.4 Микроклимат помещений

Биофизическая совместимость характеристик человека и характеристик среды обеспечена в соответствии с [42].

Оптимальные параметры микроклимата на рабочих местах соответствуют требованиям Санитарных правил и нормативов "Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений" применительно к выполнению работ различных категорий в холодный и теплый период года.

Лаборатория оборудована системами отопления, кондиционирования воздуха или эффективной приточно-вытяжной вентиляцией. Системы вентиляции и отопления в лабораторном помещении обеспечивают параметры микроклимата в соответствии с требованиями.

Для лаборатории предусмотрены нормы производственной санитарии, указанные в таблице 51.

Таблица 51 – Допустимые параметры микроклимата производственных помещений.

Сезон года	Категория тяжести выполняемых работ	Температура, °С		Относительная влажность, %		Скорость движения воздуха, м/сек	
		Фактич. значение	Допустим. значение	Фактич. значение	Допустим. значение	Фактич. значение	Допустим. значение
1	2	3	4	5	6	7	8
Теплый	Іб	20,0-21,9	24,1-28,0	19,0-29,0	15-75	0,1	0,3
Холодный	Іб	19,0-20,9	23,1-24,0			0,1	0,2

4.3 Анализ опасных факторов производственной среды

4.3.1 Термические опасности

Термические опасности в лаборатории обусловлены наличием оборудования с повышенной температурой поверхности.

Аппараты с повышенной температурой поверхности, например, муфельная печь (400-900 °С), сушильный шкаф (50-250 °С) защищены специальными заградительными корпусами. При работе с оборудованием с повышенной темпе-

ратурой поверхности исключается их непосредственный контакт с кожными покровами, используются специальные захваты и защитные перчатки из жароустойчивого материала.

4.3.2 Электробезопасность

Источником опасных факторов в лаборатории является повышенное напряжение в электрической цепи электрооборудования, используемое в процессе проведения экспериментов.

Лаборатория относится к категории особо опасных помещений по возможности поражения людей электротоком, т.к. характеризуется наличием химически активной и органической среды, разрушающей изоляцию и токоведущие части электрооборудования.

В лаборатории используются различные электроприборы: печи, установка высокого давления, термостаты, сушильные шкафы, электрообогревательные приборы.

Каждая лаборатория обычно обеспечивается трехфазным переменным током напряжением 220/380 В и постоянным током, параметры которого могут быть различными в соответствии с его назначением.

Электробезопасность установки обеспечивается в любых возможных нормальных и аварийных эксплуатационных ситуациях. Источниками электрической опасности лаборатории могут быть:

- оголенные части проводов или отсутствие изоляции;
- отсутствие заземления;
- статическое напряжение;
- замыкания.

После отключения выключателей, разъединителей (отделителей) и выключателей нагрузки с ручным управлением необходимо визуально убедиться в их отключении и отсутствии шунтирующих перемычек. Проверять отсутствие напряжения необходимо указателем напряжения, исправность которого перед

применением должна быть установлена с помощью предназначенных для этой цели специальных приборов или приближением к токоведущим частям, заведомо находящимся под напряжением [43].

4.3.3 Пожаровзрывоопасность

Пожаровзрывоопасность в лаборатории обусловлена наличием оборудования, работающего под давлением, а также наличием легковоспламеняющихся жидкостей.

В соответствии со ст. 27 [44], лаборатория относится к пожаровзрывоопасным производствам группы А.

Общие меры по обеспечению пожаровзрывобезопасности и устранению возможных источников пожаров и взрывов следующие:

- недопустимо держать ЛВЖ и горючие вещества вблизи открытого огня, в теплом месте или вблизи нагревательных приборов;
- недопустимо нагревать ЛВЖ и горючие вещества на открытом огне, на сетке, вблизи огня или открытых сосудах, а только на водяной бане с обратным холодильником;
- недопустимо хранить ЛВЖ в тонкостенной посуде с плотно закрытой пробкой;
- при проливе значительного количества легковоспламеняющихся жидкостей в лаборатории необходимо погасить все источники открытого пламени, отключить все электронагревательные приборы, открыть окна и собирать пролитую жидкость тряпкой или полотенцем;
- при возникновении пожара отключить электрическое оборудование во всей лаборатории. В первую очередь отключить вытяжную вентиляцию;
- обязательным является наличие противопожарных средств в лаборатории: огнетушитель, песок, асбестовое одеяло или плотная стеклоткань;
- обязательным является наличие автоматических средств сигнализации;

- средства пожаротушения размещать на видном и доступном месте;
- недопустимо загромождать в лаборатории выходы из помещения и проходы к средствам пожаротушения;
- работники, принимающие участие в ликвидации аварий, могут использовать индивидуальные средства защиты: перчатки, резиновую обувь, противогазы.
- при возгорании одежды на человеке, тушить асбестовым одеялом. Горящую поверхность тушить песком, огнетушителем (пенным, углекислотным).
- в случае пожара эвакуация людей проводится согласно плану эвакуации.

4.4 Охрана окружающей среды

Химическая лаборатория при правильном функционировании не является особо опасным объектом воздействия на окружающую среду. Однако существуют некоторые угрозы. В лаборатории установления приточно-вытяжная вентиляция, на выходе из которой расположены фильтры, предотвращающие выбросы в атмосферу.

4.4.1 Анализ воздействия выбросов лаборатории на атмосферу

На атмосферу могут оказывать вредное воздействие выбросы вредных веществ при выполнении экспериментальной работы через вентиляционную систему.

С целью охраны воздушного бассейна все работы проводятся в вытяжном шкафу при включенной вентиляции и обеспечении герметичности тары и установки.

4.4.2 Анализ воздействия сбросов лаборатории на гидросферу

Вредное воздействие на гидросферу может оказывать химическое загрязнение водотоков в результате удаления неорганических и органических отходов в хозяйственно-бытовую канализацию.

Для предотвращения негативных воздействий проводится организации раздельного сбора и хранения неорганических и органических сбросов обезвреживание кислых и щелочных стоков согласно утвержденным инструкциям, регенерация растворителей.

4.5 Защита в чрезвычайных ситуациях

Одним из важнейших факторов в безопасности жизнедеятельности людей является подготовленность к чрезвычайным ситуациям [45].

Таблица 52 – Анализ возможных чрезвычайных ситуаций техногенного характера в химической лаборатории

Возможная ЧС	Причина ЧС	Ликвидация последствий ЧС	Меры предупреждения
Возгорание растворителя	Попадание ЛВЖ на открытые части электронагревательных приборов	Эвакуация людей. Выключить приборы и вытяжную вентиляцию. Вызвать пожарную команду и приступить к тушению.	При работе с ЛВЖ в рабочей зоне недопустимо открытых электронагревательных приборов.
Выброс реакционной массы с горючим растворителем или вредным веществом	Несоблюдение или незнание параметров проведения процесса	Выключить нагревательные приборы, надеть защитную одежду, приступить к уборке помещения	Строго соблюдать параметры процесса

Продолжение таблицы 52

Разрушение стеклянной посуды	Неосторожное обращение с вакуумной установкой или стеклянной посудой	Отключить вакуум-установку, осторожно убрать осколки	Не использовать неисправную (поврежденную и пр.) посуду, прикрывать вакуумную установку сеткой или асбестовым одеялом
------------------------------	--	--	---

Географическое расположение города Томска таково, что многие опасные явления, приводящие к нарушению нормальной деятельности, гибели людей и разрушению материальных ценностей, такие как оползни, лавины в подобной местности исключены. Тогда как возможно возникновение пожаров, взрывов, разрушение зданий в результате разрядов атмосферного электричества, ураганов, землетрясений. Здание защищаются от прямых ударов молнии молнеприемниками, воспринимающими разряд на себя, заземлителями, служащими для отвода тока в землю и токопроводами, соединяющими молнеприемники и заземлители. Для обеспечения безопасности людей рекомендуется ограждать заземлители или во время грозы не допускать людей к заземлителям на расстояние ближе 5-6 метров. Заземлители располагаются вдали от дорог. В случае стихийного бедствия (урагана, землетрясения) обязательно отключить воду, электричество и покинуть помещение согласно плану эвакуации.

С угрозой возникновения ЧС необходима разработка организационных и инженерно-технических мер по уменьшению опасности, устранению и информированию, и защите населения при чрезвычайных ситуациях.

Организационные мероприятия:

- Планирование защиты населения и территорий от ЧС на уровне предприятия;
- Эвакуация работающих;
- Подготовка и поддержание в постоянной готовности сил и средств для ликвидации ЧС;

- Создание запасов средств индивидуальной защиты и поддержание их в готовности;
- Подготовка работающих к действиям в условиях ЧС;
- Наличие и поддержание в постоянной готовности системы общего оперативного и локального оповещения и информации о ЧС.
- Инженерно-технические меры:
 - Проектирование, размещение, строительство и эксплуатация объектов инфраструктуры, в том числе и потенциально опасных;
 - Инженерное обеспечение защиты населения - строительство защитных сооружений (средств коллективной защиты);
 - Инженерное оборудование территории региона с учета характера воздействия прогнозируемых ЧС;
 - Создание санитарно-защитных зон вокруг потенциально опасных объектов.

Во время военных конфликтов при угрозе нападения противника по теле-радиоационной сети передают сигнал тревоги «воздушная тревога». По сигналу тревоги отключить свет, все работающее электрооборудование, выключить рубильники, закрыть окна и покинуть помещение в соответствии с планом эвакуации.

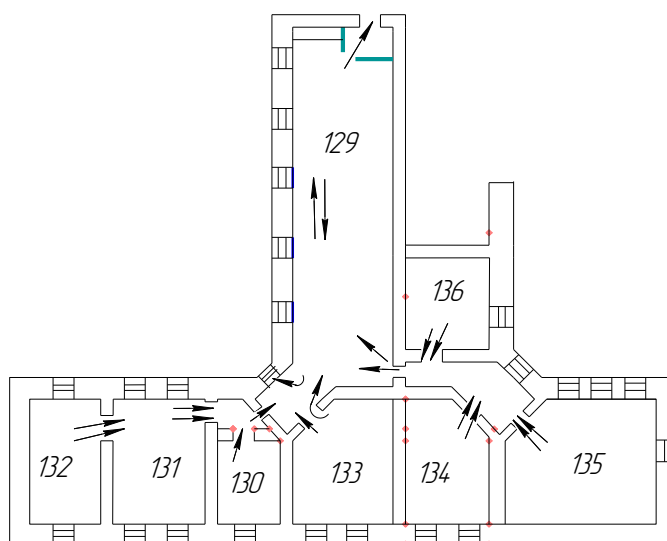


Рисунок 16 – План эвакуации сотрудников кафедры «Химической технологии топлива и химической кибернетики»

При стихийном бедствии оповестить всех работников лаборатории об угрозе его возникновения, отключить все электроприборы. Если возникает угроза для жизни, то следует эвакуировать людей по плану, представленным на рисунке 16.

4.6 Правовое обеспечение

В целях сохранения и повышения работоспособности, ускорения адаптации к действию неблагоприятных условий труда, профилактики заболеваний, работающих в контакте с химическими веществами следует два раза в год проводить витаминизацию.

В соответствии с [46] и [47] каждому работнику лаборатории выдаются средства индивидуальной защиты и смывающие вещества в соответствии с нормами выдачи на 1 работника в месяц. Для исключения возможности несчастных случаев проводятся обучения, инструктажи и проверка знаний работников требований безопасности труда [48].

Заключение

В результате проделанной работы было проведено исследование реакций десульфирования при гидроочистке дизельного топлива на промышленном катализаторе ГКД-202. Анализ продуктов гидроочистки показал, что катализатор проявляет достаточно высокую степень обессеривания катализатор ГКД-202 (93,3%). Высокая активность катализатора обусловлена наличием в нем таких компонентов как оксид кобальта и оксид натрия.

Определение группового состава исходной и гидроочищенной дизельной фракции и исследование изменения активности промышленного катализатора ГКД – 202 при изменении температуры гидрообессеривания, показали, что увеличение температуры процесса гидроочистки приводит к росту активности катализатора. Также полученные данные подтверждают, что химическая активность увеличивается в ряду: ДБТ, БТ, сульфиды. При этом с увеличением количества и размеров алкильных заместителей степень удаления сероароматических соединений снижается.

В работе описана кинетическая модель превращения сероорганических соединений, идентифицированных с помощью метода газо-жидкостной хроматографии. Модель представляет собой систему дифференциальных уравнений скоростей расходования индивидуальных сернистых соединений.

С помощью программы «HDS RKP» были рассчитаны константы скорости превращения серосодержащих соединений, значения которых подтвердили, что наиболее реакционноспособными к гидрированию из идентифицированных групп серосодержащих соединений являются сульфиды, менее активно вступают в реакции гидрирования бензотиофены и дибензотиофены, причем триметилдибензотиофены, диметилбензотиофены и бензотиофены с четырьмя метильными радикалами наиболее трудно подвергаются гидрогенизации.

Полученные значения величин констант скоростей превращения индивидуальных серосодержащих соединений и их температурные зависимости могут

быть использованы для прогнозирования остаточного содержания серы в очищаемом сырье на данном типе катализатора.

Список публикаций

1. Клименко В.В., Писарев М.О. Исследование процесса промышленной подготовки газа с применением информационно-моделирующей системы «Газовый промысел». XV Международная научно – практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», 26-29 мая 2014 г., г. Томск. ТПУ. – Том.2, 2014. – С. 48-49.

2. Клименко В.В. [Электронный ресурс] : Исследование кинетики превращения веществ в процессе гидроочистки дизельного топлива / Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета (г. Томск, 17–20 мая 2016 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – 1 эл. опт. диск (CD-R) : цв. – Системные требования: IBM PC: Windows 95/98/ME/NT/XP.

Список используемых источников

1. Mineral Commodity Summaries, United States Geological Survey. January 2006.
2. Clean diesel hydrotreating Design considerations for clean diesel hydrotreating. Critical issues are discussed when designing a hydrotreating facility to produce diesel fuel with very low levels of total Sulphur Ed Palmer, Stan Polcar and Anne Wong Mustang Engineering.
3. Anne Belinda Bjerre, Emil Sorensen. Hydrodesulfurization of Sulfur-Containing Polyaromatic Compound in Light Oil. Ind. Eng. Chem. Res 1992;. 31: 1577–1580.
4. Prasenjeet Ghosh, Arthur T. Andrews, Richard J. Quann, and Thomas R. Halbert. Detailed Kinetic Model for the Hydro-desulfurization of FCC Naphtha. Energy Fuels 2009; 23: 5743–5759.
5. European standards for gasoline and for diesel: European Standards Organization (CEN), EN 228:1999 for gasoline, and EN 590:2004 for diesel fuel.
6. Gary, J. H.; Handwerk, G. E. Petroleum Refining; Marcel Dekker: New York, 2001.
7. Аспель Н. Б., Демкина Г.Г., Гидроочистка моторных топлив. Ленинград, «Химия» 1997.400 с.
8. Кондрашёва Н. К., Кондрашёв Д. О. Технологические расчёты и теории процесса гидроочистки: учеб. пособие. Уфа: ООО "Монография", 2008. 106 с.
9. Солодова Н. Л., Терентьева Н. А. Гидроочистка топлив: учебное пособие. «Казань»: КГТУ, 2008. 103 с.
10. ООО "Киниф". Регламент установки гидроочистки дизельного топлива Л-24-7. Кириши. 2012. 50 pp.
11. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002, 672 с.

12. Баннов П. Г. Процессы переработки нефти. Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 2000. 224 с.
13. H. Topsøe, F.E. Massoth, B.S. Clausen, Hydrotreating catalysis, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.) // Catalysis-Science and Technology, vol. 11, Springer, Berlin, 1996.
14. C. Song, X. Ma, Appl. Catal. B 41 (2003) 207.
15. Takashi Fujikawa, Hiroshi Kimura, Kazuyuki Kiriya, Kazuhiko Hagiwara. Development of ultra-deep HDS catalyst for production of clean diesel fuels// Catalysis Today.- 2006., № 111.- p.188–193.
16. Xianqin Wang, Paul Clark, and S. Ted Oyama. Synthesis, Characterization, and Hydrotreating Activity of Several Iron Group Transition Metal Phosphides // Journal of Catalysis.-2002, № 208.- p. 321 -331.
17. P.A. Nikulshin , N.N. Tomina , A.A. Pimerzin , A.V. Kucherov , V.M. Kogan. Investigation into the effect of the intermediate carbon carrier on the catalytic activity of the HDS catalysts prepared using heteropolycompounds // Catalysis Today .-2010, № 149 .-p. 82–90.
18. Pavel A. Nikulshin , Alexander V. Mozhaev , Aleksey A. Pimerzin , Victor V. Konovalov , Andrey A. Pimerzin. CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared on the basis of Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and cobalt citrate: Effect of Co/Mo ratio// Fuel.- 2012., № 100 .-p. 24–33.
19. P.A. Nikulshin, N.N. Tomina, A.A. Pimerzin, A.Yu. Stakheev, I.S. Mashkovsky, V.M. Kogan. Effect of the second metal of Anderson type heteropolycompounds on hydrogenation and hydrodesulphurization properties of XMo₆(S)/Al₂O₃ and Ni₃-XMo₆(S)/Al₂O₃ catalysts// Applied Catalysis A: General .- 2011.-№ 393. – p. 146–152.
20. C. Kwak, J. J. Lee, J. S. Bae, K. Choi and S. H. Moon, Appl. Catal. A. - 2000.- №200. – p.223.
21. R. Shafi and G. J. Hutchings, Catal. Today. - 2000.- №59. – p.423.
22. P. Wasserscheid and W. Keim, Angew. Chem., Int. Ed., 2000, 39, 3772.

23. Сайт ЗАО «Катакон» Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.catalysis.nsk.ru> (дата обращения 28.05.2016).
24. Солодова Н. Л., Терентьева Н. А. Гидроочистка топлив: учебное пособие. «Казань»: КГТУ, 2008. 103 с.
25. Инструкция использования «Анализатор рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный серы в нефти и нефтепродуктах СПЕКТРОСКАН S », Санкт-Петербург, 2008 г.
26. Хроматографические методы анализа: учебно-методическое пособие /Т.М. Гиндуллина, Н.М. Дубова – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 80 с.
27. Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. 288 с.
28. Афанасьева Ю.И.,Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.К., Татаурщиков А.А., "Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива," Известия Томского политехнического университета (Известия ТПУ), Т. 321, № 3, 2012. С. 121 - 125.
29. Н.Н. Абрютина, Абушаева В.В., О.А. Арефьев и др. Под ред. А.И.Богомолова, М.Б. Темьянко, Л.И. Хотынцевой / Современные методы исследования нефтей (Справочно-методическое пособие). Л.: Недра, 1994. – 431 с.
30. Берг Г.А.,Хабибулин С. Г. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных остатков. Ленинград: Химия, 1986. 192 с.
31. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / Н.А. Гаврикова, Л.Р. Тухватулина, И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.В. Шаповалова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 73 с.
32. Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов (вторая редакция),утвержденоМинистерство экономики РФ, Министерство финансов РФ № ВК 477 от 21.06.1999 г. [Электронный ресурс]. - Режим доступа. - <http://www.cfin.ru/>.

33. Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 – 2016 годы // Российская газета. – № 295, 2013.

34. ГОСТ 12.0.009-2009 «Система управления охраной труда на малых предприятиях. Требования и рекомендации по применению».

35. Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. №426-ФЗ «О специальной оценке условий труда».

36. ГОСТ 12.1.007-76 «Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности».

37. Приказ Министерства здравоохранения и социального развития РФ от 16 февраля 2009 г. №45н "Об утверждении норм и условий бесплатной выдачи работникам, занятым на работах с вредными условиями труда, молока или других равноценных пищевых продуктов, Порядка осуществления компенсационной выплаты в размере, эквивалентном стоимости молока или других равноценных пищевых продуктов, и Перечня вредных производственных факторов, при воздействии которых в профилактических целях рекомендуется употребление молока или других равноценных пищевых продуктов".

38. Волков, А.И., Жарский, И.М. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. - Мн.: Современная школа, 2005. - 608 с ISBN 985-6751-04-7.

39. ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

40. СНиП 23-05-2010 «Естественное и искусственное освещение». Актуализированная редакция СНиП 23-05-95.

41. Шум. Общие требования безопасности. [Текст]. –введ. 01.07.1984. – М.: Стандартиформ, 2008. – 13 с.

42. ГОСТ 12.1.005–88. Общие санитарно–гигиенические требования к воздуху рабочей зоны [Текст]. –введ. 01.01.1989. – М.:Стандартиформ, 2008. – 49 с.

43. Приказ Минтруда России от 24.07.2013 N 328н "Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок" (Зарегистрировано в Минюсте России 12.12.2013 N 30593).

44. Федеральный закон от 22 июля 2008 г. N123–ФЗ Технический регламент о требованиях пожарной безопасности [Электронный ресурс]. – Режим доступа.

45. ГОСТ Р 22.0.01–94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Основные положения [Текст]. – введ. 01.01.1995. – М.: Издательство стандартов, 1994. – 11 с.

46. Технический регламент от 24 декабря 2009 г. О безопасности средств индивидуальной защиты [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: http://www.rg.ru/2010/03/30/tehreg-site-dok.html](http://www.rg.ru/2010/03/30/tehreg-site-dok.html).

47. Приказ Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации от 17 декабря 2010 г. [Электронный ресурс]. –Режим доступа [www.URL: http://www.consultant.ru/document/](http://www.consultant.ru/document/).

48. ГОСТ 12.0.004–90. Организация обучения безопасности труда [Текст]. – введ. 01.07.1991.– М.: Стандартинформ, 2010. – 16 с.

Приложение А

Раздел

1.3 The catalysts used in hydrotreating of diesel fractions

1.3.1 Influence of the catalyst preparation method on its activity

1.3.2 Investigation of the activity and properties of the hydrotreating catalysts, based on transition metal phosphides.

1.3.3 Connection of the hydrotreating catalysts activity of diesel fuel to carbon content

1.3.4 Connection of the hydrotreating catalysts activity of diesel fuel to Co/Mo ratio in the CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts

1.3.5 Effect of adding heteropolycompounds (HPCs) of Anderson type on the activity of the hydrotreating catalyst

1.4 A new approach for the deep desulfurization of diesel oil

(номер раздела)

(наименование раздела)

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4Б	Клименко Виктория Викторовна		

Консультант кафедры ХТТ и ХК:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ХТТ и ХК	Кривцова Надежда Игоревна	к.т.н., доцент		

Консультант – лингвист кафедры ИЯПР:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ИЯПР	Сыскина Анна Александровна	к.ф.н., доцент		

For over three decades, refiners worldwide have been implementing various projects in their facilities to accommodate a variety of regulations to improve the quality of transportation fuels in order to reduce vehicle emissions. One of the key areas of interest has been the reduction of sulphur in diesel fuel to very low levels [1]. In the process of catalytic hydrotreating, petroleum products undergo the series of chemical reactions with a goal of removing heteroatomic compounds, such as sulfur-containing hydrocarbons. Subsequently the amount of sulfur compounds in the petroleum products, such as diesel fuel, greatly decreases. This provides higher quality of fuel and accordance to modern fuel standards and ecological restrictions. Also, sulfur compounds may be poisonous for expensive catalysts used in subsequent production processes. All these points make the hydrotreating process very demanded nowadays and applied to any petroleum refinery [2,3].

For example, in 2009, the European Union restricted the total sulfur content of gasoline and diesel to 10 ppm [4]. Now that hydrogen can be produced at low cost and in large scale from steam reforming, HT processes have developed rapidly [5].

Given these conditions the topicality of hydrotreating processes forces new researches to appear in this branch of science including development of computer modeling systems, which implement various mathematical models of this process [1].

Feed and product characteristics of sulphur, nitrogen and aromatics content are the most important feed characteristics that impact the process design for diesel hydrotreating facilities. The nitrogen content of the feed has a significant impact on the required operating pressure for a new design. Nitrogen has to be removed to essentially the same level as sulphur to reach the ultra-low target [1]. This means the catalyst employed and the hydrogen partial pressure selected must be consistent with a high nitrogen removal operation. The aromatics content of the feed will govern the chemical hydrogen consumption at the low space velocities and high hydrogen partial pressures required for very low sulphur diesel production. Generally, cracked stocks can be included in the feed up to the level limited by the product cetane index or gravity without

having a significant impact on hydrotreater design. There is a small increase in the gravity and cetane index during the hydrotreating reaction.

Middle distillates contain various types of sulphur species, including mercaptans, sulphides, thiophenes and aromatic sulphur compounds. Sterically hindered dibenzothiophenes are a group of aromatic sulphur compounds that are among the most difficult to remove when hydrotreating to very low sulphur levels. This is particularly true for diesel fuels that contain significant quantities of cracked stocks, such as FCC light cycle oil (LCO), which contains a large concentration of aromatic sulphur compounds [1]. The effective removal of these species requires tailored catalysts and process conditions, as well as consideration of other factors such as feed nitrogen content and aromatics equilibrium.

There are numerous issues to be addressed in the design of a hydrotreater, including [1]:

- feed characteristics and variability;
- other product quality requirements, especially cetane index;
- catalysts selection;
- optimization of reactor process variables;
- equipment design requirements;
- reliability;
- minimising product contamination;
- handling of off-spec diesel product.

All of these factors should be carefully considered during the front-end process design.

Due to high worldwide demand, getting the necessary equipment delivered to the site could be a major challenge for any project. Construction and installation schedules are often governed by the delivery of long-lead items.

1.3 The catalysts used in hydrotreating of diesel fractions

Catalysts play an important role in hydrotreating by means of enhancing the rate of specific reactions.

A wide variety of metals are active hydrogenation catalysts; the most interesting of them are nickel, palladium, platinum, cobalt, iron, and copper chromite. Special formulations of the first three are active at room temperature and atmospheric pressure. The metallic catalysts are poisoned easily by sulfur containing and arsenic containing compounds, and even by other metals. To avoid such poisoning, less effective but more resistant metal oxides or sulfides are frequently employed, generally those of tungsten, cobalt, chromium, or molybdenum.

Alternatively, catalyst poisoning can be minimized by mild hydrogenate to remove nitrogen, oxygen, and sulfur from feedstock in the presence of more resistant catalysts, such as cobalt–molybdenum–alumina (Co–Mo–Al₂O₃).

The catalysts on high surface area alumina (100-300 m²/g) CoO-MoO₃/Al₂O₃ and NiO-MoO₃/Al₂O₃ are the commonly used catalysts NiW / Al₂O₃, which are specially used. Molybdenum or tungsten is the active desulfurization component. Nickel or cobalt acts as a promoter to increase catalyst activity. In certain reactions such as aromatic saturation and cetane improvement, supported noble metals (Pt/ Pd) are used in pure reaction environment.

Catalyst activation:

- hydrotreating catalysts are supplied in oxide form and these catalysts have to be activated before the start of the process;
- the active state of these catalysts which are mostly Mo, W, Ni, Co or a combination of these metals on alumina support is in the form of sulfides;
- sulfiding of the catalyst as the activation step in the start-up procedure ;
- sulfiding is performed in the presence of liquid agents such as DMDS (Dimethyl disulfide) or with hydrogen sulfide gas;
- sulfidation is an exothermic process and therefore the procedure employed has a significant influence on the type of active sites generated and thereby on the catalyst activity and stability.

1.3.1 Influence of the method of preparing of the catalyst on its activity

Worldwide, refiners are challenging to provide clean transportation fuels to meet increasingly demanding environmental regulations [6,7]. In particular, sulfur removal in diesel fuels is now strongly desirable because sulfur may adversely affect the durability of the catalytic converter for exhaust emission treatment.

Removal of the sulfur content is possible by using modified operating conditions for hydrotreaters such as the reaction temperature and liquid hourly space velocity (LHSV). However, higher reaction temperature results in coke formation on the catalyst and rapid catalytic deactivation, and lower LHSV results in reduced hydrotreating efficiency, thus, requiring additional reactor or larger reactor replacement. Consequently, the best way of achieving the ultra-deep HDS without changing the operating conditions and in a cost effective manner is to develop a catalyst having a super high HDS activity.

Cosmo Oil has successfully developed a new CoMo HDS catalyst, C-606A, for production of ultra-low sulfur diesel fuels [8]. This catalyst was prepared by an impregnation method, which involves impregnation of the support with a solution containing Co, Mo, P, citric acid on HY - Al₂O₃. The resulting catalyst is air-dried only without calcination. The HDS activity was measured with straight-run light gas oil feedstocks under industrial hydrotreating conditions. C-606A had a three times higher HDS activity compared with the conventional CoMoP/Al₂O₃ catalyst. Commercial operation with C-606A has successfully demonstrated high performance. This catalyst has superior activity, which enables <10-ppm sulfur content in products in a commercial hydrotreater designed to produce 500-ppm sulfur diesel fuels.

The activity measurements of C-606A and the conventional CoMoP/Al₂O₃ were carried out with the straight-run gas oil feedstock B under the conditions of 1.5 h⁻¹ LHSV, 4.9 MPa of H₂, and 200 Nm³/kl of H₂/oil. Figure 2 (A) shows that ultra-deep HDS to sulfur content of 10 ppm or below can be easily achieved with the developed catalyst under the same conditions as for the conventional gas oil hydrotreating. The HDS rate constant of C-606A was about three times higher than that of the conventional catalyst. Taking into account the fact that the HDN activity of C-606A is

significantly higher than that of the conventional catalyst in Fig. 2 (B). Several studies of HDN reactions of nitrogen heterocyclic compounds have shown that the major pathway involves (1) hydrogenation of the N-ring, (2) scission of C–N bond, forming an amine intermediate, and (3) hydrogenolysis of the amine to hydrocarbons and ammonia [6], i.e. the reaction pathway proceeding by hydrogenation and scission of C–N bond is much more important than direct N abstraction.

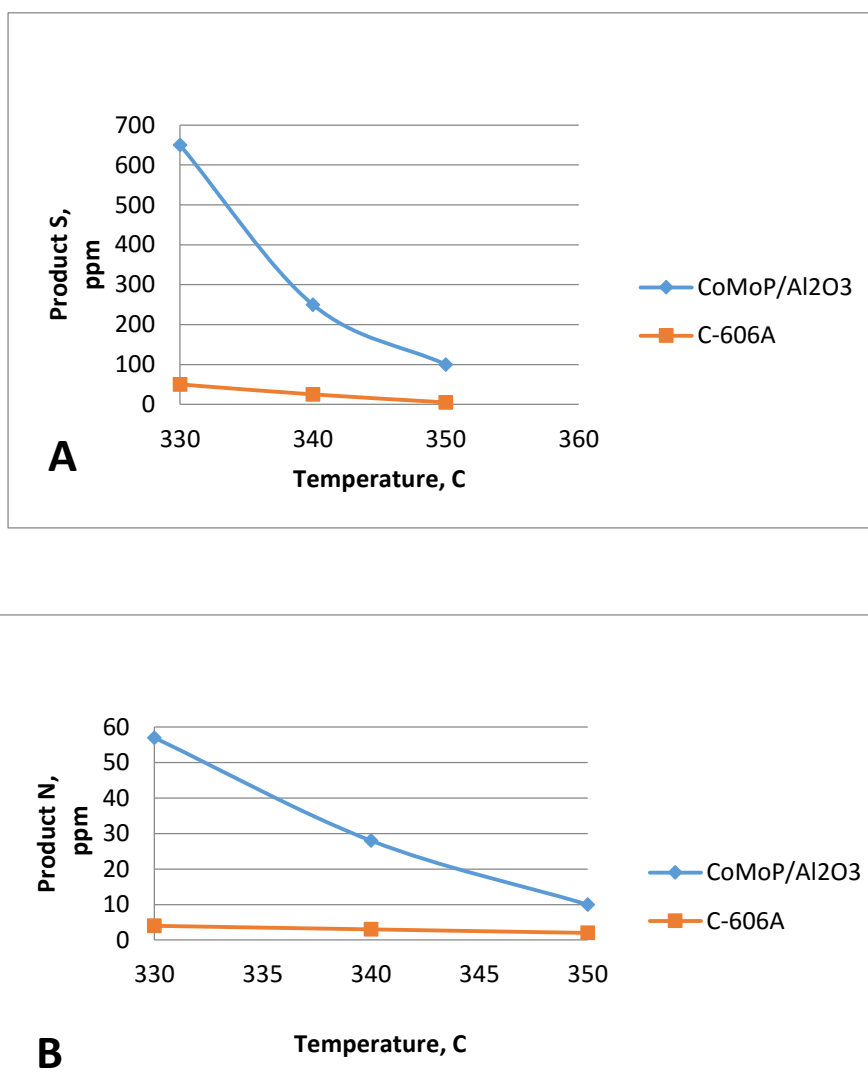


Figure 2– Relation between reaction temperature and (A) sulfur and (B) nitrogen in product over the conventional CoMoP/Al₂O₃ and C-606A. [8]

In order to achieve ultra-deep HDS, it is necessary to remove effectively refractory sulfur containing compounds such as 4,6-DMDBT. The retarding effect of methyl substituents on the 4- and 6-position of DBT on the HDS rates should be ascribed to the steric hindrance in the C–S scission of DBTs adsorbed on the HDS active

sites or the direct steric hindrance of DBTs adsorption on the HDS active sites. In this respect, the ultra-deep HDS reaction pathway is very similar to the HDN reaction pathway, where prehydrogenation precedes hydrogenolysis reaction. Because C-606A indicates the excellent HDS and HDN activities, it is assumed that C-606A has not only the active sites for the direct HDS but also has the pre-hydrogenation active sites for alleviating steric hindrance of refractory sulfur containing compounds.

The long-term stability test of ultra-deep HDS of C-606A was carried out with SRLGO (straight-run light gas oils) feedstock C under the conditions of 1.3 h^{-1} LHSV, 4.9 MPa of H_2 , and $200 \text{ Nm}^3/\text{kl}$ of H_2/oil . The results obtained with C-606A in a 100-day test are shown in Figure. 3.

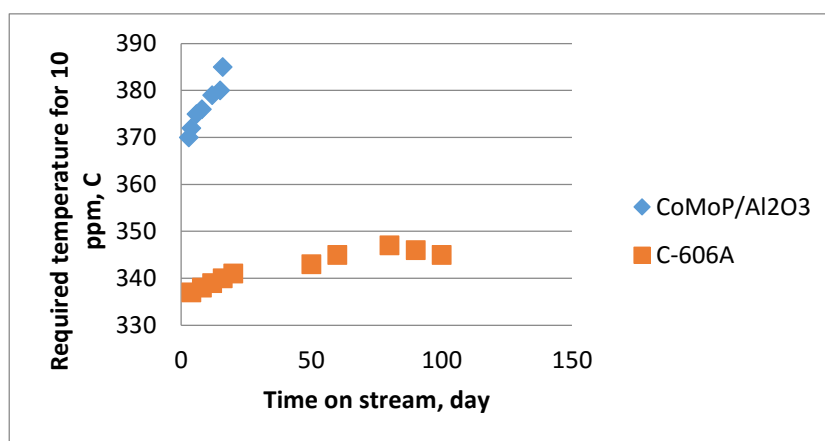


Figure 3 – Commercial operation with C-606A for production of <50-ppm sulfur and <10-ppm sulfur diesel fuels in the hydrotreater at Cosmo Oil Chiba refinery [8]

The ordinate shows the temperature required for maintaining 10-ppm sulfur in the product. C-606A provides the HDS of the diesel fuel to a high degree and produces no significant deactivation. On the other hand, the higher reaction temperature is required for 10-ppm sulfur on the conventional CoMoP/Al₂O₃ resulted in rapid catalytic deactivation. Based on these results, C-606A could industrially produce ULSD (<10-ppm sulfur) fuels without modifying the existing industrial diesel hydrotreater.

1.3.3 Investigation of the activity and properties of the hydrotreating catalysts, based on transition metal phosphides.

The work [9] presents a new catalyst such as transition metal phosphides.

A series of iron, cobalt, and nickel metal phosphides of chemical formula Fe_2P , CoP , and Ni_2P with specific surface areas of around $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ were synthesized by means of temperature-programmed reduction (TPR) of the corresponding phosphates. These phosphides were also successfully prepared in dispersed form on a silica support ($90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) to be used as catalysts. The investigation of reactivity showed that the HDS activity sequence for the three samples was $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2 > \text{CoP}/\text{SiO}_2 > \text{Fe}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, while the HDN activity followed the sequence $\text{CoP}/\text{SiO}_2 > \text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2 > \text{Fe}_2\text{P}/\text{SiO}_2$. Compared with a commercial $\text{Ni-Mo-S}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ had a higher HDS activity (90 vs 76%), but a lower HDN activity (14 vs 38%), based on equal sites loaded in the reactor. The sites were determined by CO chemisorption for the phosphide and low-temperature O_2 chemisorption for the sulfide. XRD and X-ray photoelectron spectroscopy characterizations of the spent catalysts indicated that the $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ catalyst was tolerant of sulfur.

Pure Fe_2P , CoP , and Ni_2P phases were successfully synthesized by means of temperature-programmed reduction of the corresponding phosphates. The silica-supported forms of these samples were also successfully prepared, with retention of the active phase and increased CO uptake and BET surface area. It was found that $\text{Fe}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ had good initial activity for HDS of dibenzothiophene and HDN of quinoline, but that this activity fell to zero in about 60 h. The CoP/SiO_2 catalyst also deactivated but appeared to reach a stable baseline of 32% HDS and 31% HDN conversion. Only $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ had a stable and high conversion in HDS of 90%, although the HDN was low at 14%. The deactivation in all cases was associated with a decrease in the number of surface metal sites as titrated by the chemisorption of CO. For the most promising catalyst, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, HDS was higher than that of a commercial catalyst, $\text{Ni-Mo-S}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The development and improvement of this group of phosphides in the hydroprocessing field is a promising area of research.

1.3.3 Connection of the hydrotreating catalysts activity of diesel fuel to carbon content

The effect of the intermediate activated carbon covering the alumina carrier on catalytic activity of the supported transition metal sulfides (TMS) prepared from heteropolycompounds (HPCs) in thiophene hydrodesulfurization (HDS), benzene hydrogenation (HYD) and hydrotreating (including HDS of S-containing and HYD of polyaromatic compounds) of diesel oil fractions was investigated. Carbon content on the alumina carrier varied from 0 to 3.8 wt.%. It was found that the structure of carbon coating the alumina surface changes depending on the presence/absence of the active phase on the intermediate activated carbon. Total catalytic activity of the catalysts in HDS and HYD reactions was maximal for carbon content of 1–2 wt.% and fell down for catalysts with 3.8 wt.% of carbon. The specific catalytic activity grew proportionally to the carbon content on the catalyst. The experimental data showed that a rise of the reaction temperature leads to a decrease in the amount of adsorbed hydrogen whose deficiency limits the formation of H_2S . It was supposed in a frame of the work [10] that the intermediate carbon placed between the alumina carrier and the active phase accumulates hydrogen inside carbon pores. Besides, the intermediate C-carrier of the catalysts synthesized from Co(Ni) salts of heteropolycompounds promotes rising of stacking number in nanoslabs of the active CoMoS phase of the second type.

The results of the testing of the prepared catalysts in hydrotreating of diesel fraction are given in Figures 4 and 5. As seen in Figure. 4, the highest HDS activity was for the catalysts with 2.3 wt.% of carbon on alumina. The catalyst containing 1.2 wt.% of carbon is less active than $Ni_2-NiMo_6/C2.3/g-Al_2O_3$ catalyst. The lowest HDS activity was exhibited by the catalyst containing 3.8 wt.% of coke on alumina even as compared to the noncontaining coke catalyst $Ni_2-NiMo_6/g-Al_2O_3$. The HYD activity in the course of diesel hydrotreating reduces in the following order: $C1.2/Al_2O_3 > C2.3/Al_2O_3 = Al_2O_3 > C3.8/Al_2O_3$. In the series of the Co–Mo catalysts (Figure. 5(a)) the highest activity was demonstrated by the sample with 1.2 wt.% of carbon on alumina. Catalysts with 2.3 and d 3.8 wt.% of carbon, were considerably less active in the HDS of diesel fraction. Catalyst without carbon on alumina demonstrated intermediate

activity between the catalyst with 1.2 wt.% of carbon and the others. A change of the HYD activity with carbon content on alumina (Fig. 5 (b)) is symbate with HDS activity for the Co–Mo catalysts and can be presented in the order: C1.2/Al₂O₃ > C2.3/ Al₂O₃ > Al₂O₃ > C3.8/Al₂O₃.

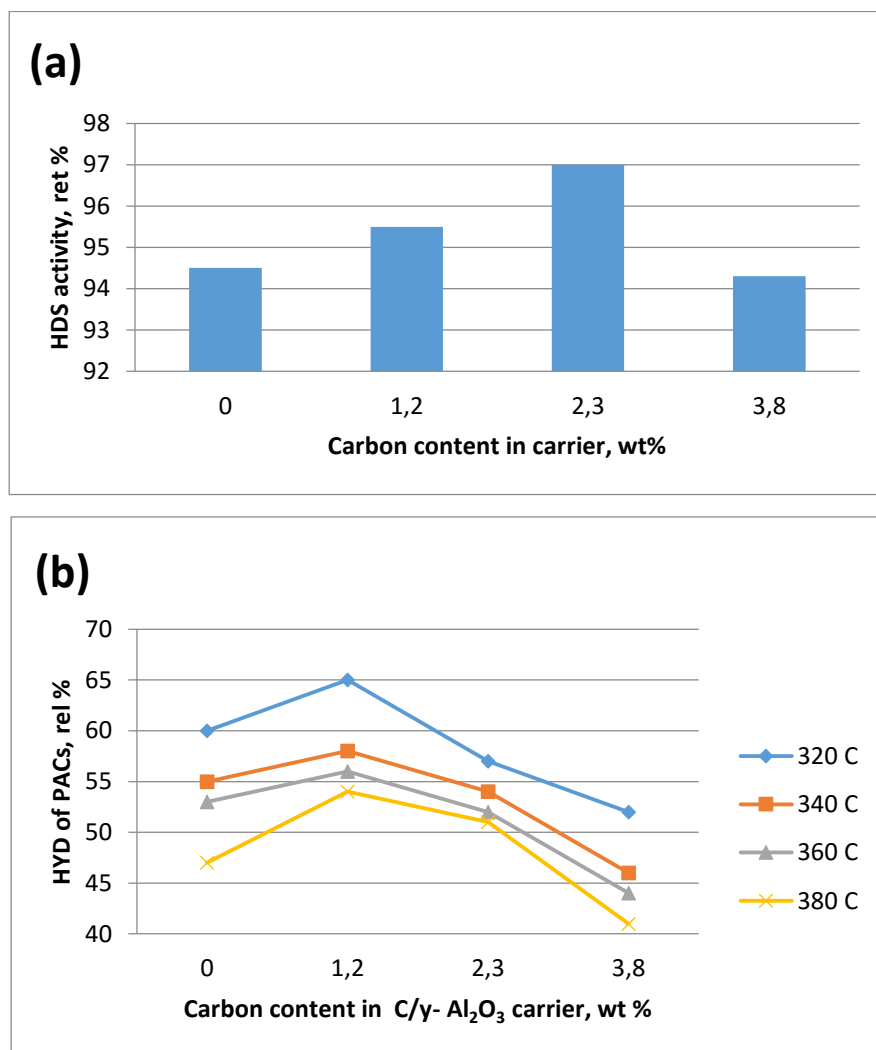


Figure 4 – (a) HDS activity in the sulfided Ni₂–NiMo₆/C_x/g-Al₂O₃ catalysts and (b) HYD activity in the course of the polyaromatics hydrogenation on these catalysts vs. deposited carbon content on the alumina carrier.

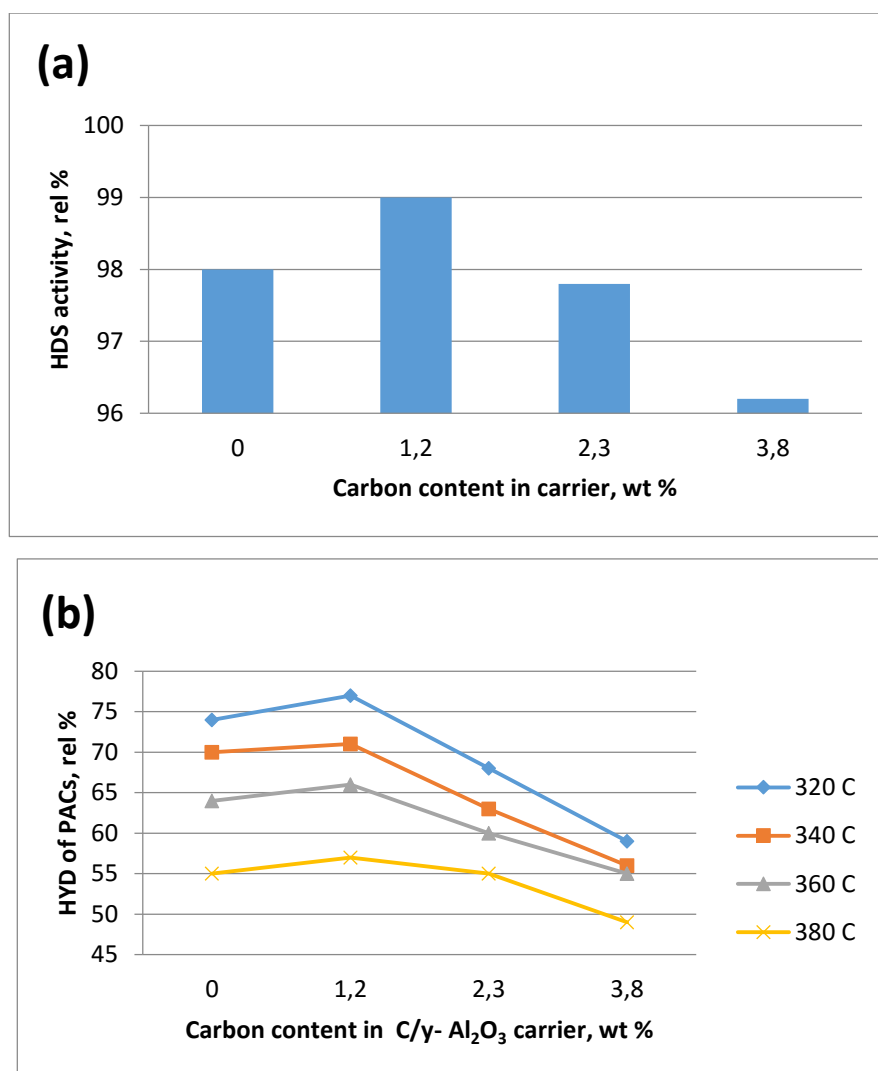


Figure. 5 – (a) HDS activity in the sulfided $Co_3-Co_2Mo_{10}/C_x/\gamma-Al_2O_3$ catalysts and (b) HYD activity in the course of the polyaromatics hydrogenation on these catalysts vs. deposited carbon content on the alumina carrier.

The main conclusions of the work [6]:

1. Modification of the morphology of the deposited carbon in the course of the synthesis of the TMS catalyst supported on the C coated alumina shows that the deposited carbon participates in the formation of the active phase.

2. The use of the activated carbon as an intermediate support for the preparation of TMS catalysts increases their HDS and HYD catalytic activities in comparison with the catalysts supported on Al_2O_3 .

3. The formation of the intermediate carbon support increases the HDS and HYD activities by weakening interaction of the active “CoMoS” phase of type II and alumina.

1.3.4 Connection of the hydrotreating catalysts activity of diesel fuel to Co/Mo ratio in the CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts

The effect of Co/Mo ratio in the CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts prepared by simultaneous using of the decamolybdodicobaltate heteropolyacid (Co₂Mo₁₀HPA) and cobalt citrate was investigated. Synthesized catalysts were examined in the model reaction of 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) HDS, in hydrotreating of straight-run gas oil (SRGO) and mixture of 80 vol.% SRGO with 20 vol.% light coker gas oil (LCGO). In the work [11], it was established that Co/Mo ratio in the catalysts significantly influences the structure of CoMoS phase of type II and catalytic activity. Catalysts with $k = \text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.35$ had maximal activities in 4,6-DMDBT HDS and diesel HDT and showed the best stability. Increase in the Co/Mo ratio led to simultaneous growing of both average length and stacking number of CoMoS multilayer active phase of the catalysts. Average length increased from 3.0 to 4.0 nm, average staking number increased from 1.4 to 1.6. It was found out that catalysts activity decreased within Co/Mo ratio k from 0.35 to 0.45. Analysis of textural properties of the catalysts, active phase morphology, phase composition and catalytic activities allowed us to suppose that with increase in Co/Mo ratio blocking the mesopores by sulfides of the active components and by coke species with formation of new micropores would take place. The activity of the best-prepared CoMo/Al₂O₃ catalyst was competitive with the activity of the well-known commercial catalysts for ultra-low sulfur diesel in hydrotreating of SRGO (Straight Run Gas Oil) or mixture of SRGO with LCGO (Light Cycle Gas Oil).

Table 2 – Composition of sulfided Co_x-Co₂Mo₁₀HPA/Al₂O₃ catalysts.

Catalyst	Co/Mo ratio	Mo(wt %)	Co (wt %)	Sulfur (wt %)	
				Before testing*	After testing
Co ₂ Mo ₁₀ HPA/Al ₂ O ₃	0,21	10,1	1,3	7,5	7,2
Co _{1.6} -Co ₂ Mo ₁₀ HPA/Al ₂ O ₃	0,26	10,1	1,6	8,0	7,5
Co _{2.0} -Co ₂ Mo ₁₀ HPA/Al ₂ O ₃	0,33	9,9	2,0	8,4	7,7
Co _{2.6} -Co ₂ Mo ₁₀ HPA/Al ₂ O ₃	0,42	10,0	2,6	8,4	7,8
Co _{3.3} -Co ₂ Mo ₁₀ HPA/Al ₂ O ₃	0,54	10,0	3,3	8,6	7,9
Co _{4.1} -Co ₂ Mo ₁₀ HPA/Al ₂ O ₃	0,67	10,0	4,1	8,6	8,4
Co _{5.0} -Co ₂ Mo ₁₀ HPA/Al ₂ O ₃	0,81	10,0	5,0	8,8	8,3

* Diesel hydrotreating within 14 h

1.3.5 Effect of adding heteropolycompounds (HPCs) of Anderson type on the activity of the hydrotreating catalyst

The catalysts of the XMo₆(S)/Al₂O₃ and Ni₃-XMo₆(S)/Al₂O₃ structures were prepared from heteropolycompounds (HPCs) of Anderson type (where X= Co, Ni, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga). The prepared catalysts were examined in model reactions of thiophene HDS and benzene HYD and in hydrotreating (HDT) of diesel fraction. The correlations between the catalytic activities in HDS and HYD and the heats of thiophene adsorption depending on the nature of the heteroatom prove that it plays an important role in the formation and behavior of the HYD and HDS active sites. It was found that heteropolycompounds are effective precursors of a multilayered active phase of hydrotreating catalysts [12].

The synthesized catalysts were tested in the process of hydrotreating mixture of light catalytically cracked gas oil and straight-run diesel in the ratio of 1 to 1 by volume. The sulphur content of the feedstock was 1.090 wt.%, and the amount of polycyclic aromatic compounds (PACs) was 14.01 wt.%. The system contained units for specifying, maintaining, and controlling the temperature, pressure, and hydrogen-containing gas and feed flow rates. The reactor temperature, pressure, feed and hydrogen

flow rates were maintained within $\pm 2\text{K}$, $\pm 0.05\text{ MPa}$, $\pm 0.1\text{ ml/h}$, and 0.2 l/h , respectively. The tests were performed under the following conditions: temperatures of 320, 340, 360, and 380 °C; pressure of 4.0 MPa; feed volume space velocity of 2.0 h^{-1} ; hydrogen: feedstock ratio of 600 Nl/l; and catalyst volume of 10 cm^3 . The total sulphur content in the feed and hydrogenation products were determined on a Shimadzu EDX800HS analyzer. The concentrations of PACs were determined on a Shimadzu UV-1700 spectrophotometer. Catalysts activity was determined by measuring the remaining amount of sulphur (HDS) and PACs (HYD) in hydrogenation products [12].

$$\text{HDS} = \frac{C_S^0 - C_S}{C_S^0} \quad (17)$$

where C_S^0 – sulphur content in feedstock, 1.090 wt.%, C_S – sulphur content in hydrogenation products, wt.%.

$$\text{HYD} = \frac{C_{\text{PACs}}^0 - C_{\text{PACs}}}{C_{\text{PACs}}^0} \quad (18)$$

where C_{PACs}^0 – PACs content in feedstock, 14.01 wt.%, C_{PACs} – PACs content in hydrogenation products, wt.%.

Thus, heteropolycompounds are effective precursors of a multilayered active phase. The second metal (heteroatom X) of HPCs in the catalysts promotes optimization of the electron density on the anti-bonding d-orbital of Mo in the active mixed sulphide phase and, thereby, facilitates productivities of the active sites both in HDS and in HYD reactions [12].

1.4 A new approach for the deep desulfurization of diesel oil

In industry, desulfurization of diesel is actually carried out by hydrotreating. Generally, this allows the elimination of aliphatic and alicyclic sulfur compounds. However, dibenzothiophene (DBT) and especially 4,6-alkyl-substituted DBTs are difficult to convert into H_2S due to the sterically hindered adsorption of these compounds on the catalyst surface [13,14]. The expenses (hydrogen pressure, reactor size) to meet

future legal specifications with classical hydrotreating processes are therefore high. Thus, alternative ways for the production of low or even ultralow sulfur contents in diesel oil are attractive.

In the investigation [17], the use of ionic liquids (ILs) for the selective extraction of sulfur compounds from diesel fuel is described for the first time. ILs are low melting ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) salts which represent a new class of non-molecular, ionic solvents [12,17]. Up to now, ILs have been mainly studied with respect to biphasic homogeneous catalysed processes. The range of known and available ILs has been expanded so that many different candidates are accessible today.

In a first set of experiments, the desulfurization of a model diesel oil obtained by dissolving 500 ppm DBT in *n*-dodecane was investigated. Based on the initial idea to extract the sulfur compound by chemical interaction, the extraction with Lewis and Brønsted-acidic ILs was studied. As Lewis-acidic ILs, acidic mixtures of 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium ([BMIM]) chloride and 1-ethyl-3-methylimidazolium ([EMIM]) chloride with AlCl_3 (molar ratio $[\text{cation}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3 = 0.35/0.65$) were investigated. A 1+1 (mol/mol) mixture of two trialkylammonium methanesulfonate salts was tested as Brønsted-acidic ILs. All ILs formed a biphasic system with the model oil at room temperature. Application of the methanesulfonate melt had the additional advantage of having an easy analytical control of IL leaching into the (for this specific experiment S-free) oil, although this was never observed. For the extraction experiments, the IL was added to an excess of model oil in a mass ratio of 1/5. Then the obtained biphasic mixture was stirred at room temperature. Samples were taken every 5 min. However, it was found that the extraction process proceeded quickly. Consequently, the final sulfur concentration was reached after 5 min and longer stirring did not result in lower sulfur contents.

The results of a single extraction step with selected Lewis and Brønsted-acidic ILs are presented in Table 3. All ILs under investigation showed good properties to extract DBT out of the model oil. The comparison of the extraction experiments with the two different chloroaluminate melts suggests a certain influence of the ionic liquid's cation (compare entries a and b in Table 3).

Table 3 – Desulfurization of model diesel fuel (500 ppm sulfur in ndodecane) by extraction with Lewis- and Brønsted-acidic ionic liquids

Entry	Ionic liquid	Sulfur content/ppm
a	[BMIM] Cl/AlCl ₃ =0.35/0.65 ^b	275
b	[EMIM]Cl/AlCl ₃ = 0.35/0.65	335
c	[HN(C ₆ H ₁₁)Et ₂][CH ₃ SO ₃]/[HNBu ₃][CH ₃ SO ₃] = 1/1	310

^aGeneral conditions: room temperature, mass ratio model oil/IL = 5/1, extraction time: 15 min, initial sulfur content 500 ppm. ^bMol/mol.

The Brønsted-acidic methanesulfonate mixture has relatively good extraction properties.

The results with different mass ratios model oil/IL are presented in Fig. 6. As expected, Fig. 1.6 shows that a lower mass ratio of model oil to ionic liquid results in lower sulfur contents. However, sulfur contents below 50 ppm can be reached for all mass ratios if the number of extraction steps is high enough.

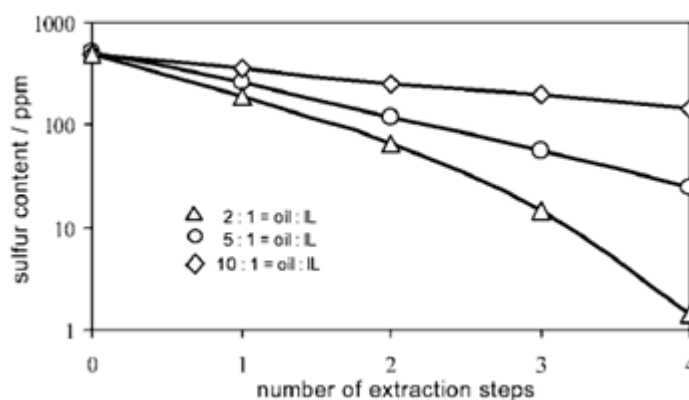


Figure 6 – Multistage desulfurization of model diesel oil (500 ppm sulfur in ndodecane) by the IL [BMIM]Cl/AlCl₃ (0.35/0.65; different mass ratios oil/IL) at room temperature.

The presented results show a new approach for the deep desulfurization of diesel oil, especially with regard to those sulfur compounds that are very difficult to remove by common hydrodesulfurization techniques. Traces of such sulfur compounds could be removed easily. The new method is based on the extraction of the sulfur compounds with ILs. The application of very mild process conditions (low pressure and

temperature) is an additional advantage of this new approach in comparison to traditional HDS.

Приложение Б

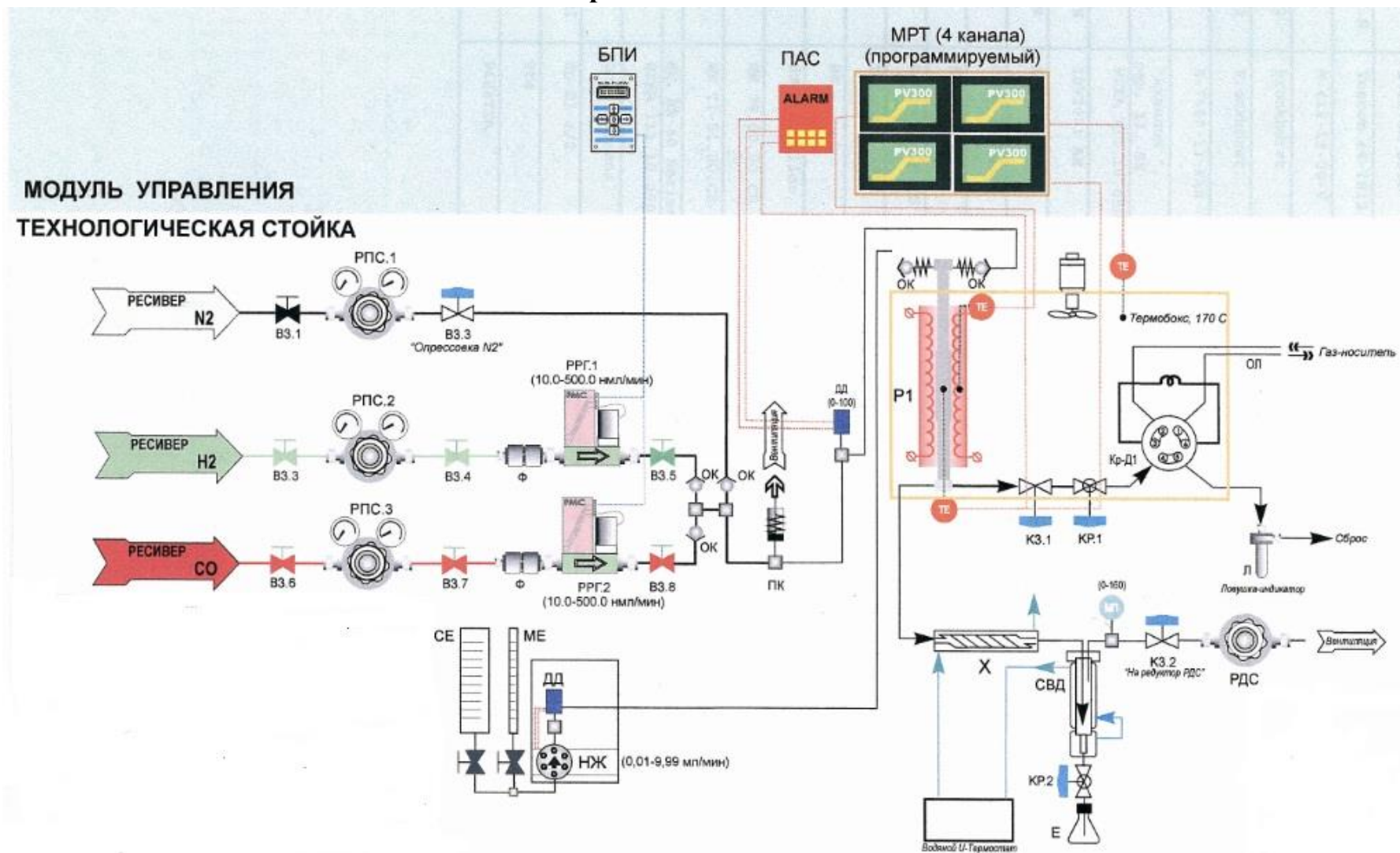


Рисунок 7 - Технологическая схема каталитической установки для исследования процессов в условиях повышенных давлений