

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

Институт Электронного обучения
Направление подготовки Химическая технология
Кафедра Технологии органических веществ и полимерных материалов

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Проект стадии паровой конверсии природного газа
УДК <u>662.76:661.961.621</u>

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
3-2Д12	Цыганкова Эльмира Агкеримовна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Глотова В.Н			

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Сечина А.А.	К.Х.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Гусельников М.Э.	К.Т.Н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Юсубов М.С.	Д.Х.Н.		

Министерство образования и науки Российской Федерации
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов

Направление Химическая технология

Кафедра Технологии органических веществ и полимерных материалов

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

_____ М.С. Юсубов

« ____ » _____ 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Бакалаврской работы

Студенту:

Группа	ФИО
3-2Д12	Цыганкова Э. А

Тема работы:

Проект стадии синтеза метанола		
Утверждена приказом директора (дата, номер)	28.06.2016	№ 409/С

Срок сдачи студентом выполненной работы	15 июня 2016 г.
---	-----------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	1. Производительность тонн в год – 750000 2. Состав сырья – Конвертированный газ 3. Продукт – Метанол 4. Продолжительность процесса – непрерывный 5. Годовой фонд рабочего времени –7200ч
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	1. Литературный обзор. 2. Объекты и методы проектирования. 3. Расчеты. 4. Результаты разработки. 5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность, ресурсосбережение. 6. Социальная ответственность.
Перечень графического материала	1. Технологическая схема. 2. Реактор. Вид общий. 3. Реактор. Сборочные единицы.

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Сечина А.А.
Социальная ответственность	Гусельников М.Э.

Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:

--

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	12.04.2016
--	------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата

Ассистент	Глотова В.Н.			
Задание принял к исполнению студент:				
Группа	ФИО		Подпись	Дата
3-2Д12	Цыганкова Э. А			

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

Институт Природных ресурсов
Направление подготовки Химическая технология органических веществ
Уровень образования бакалавр
Кафедра Технологии органических веществ и полимерных материалов
Период выполнения _____
Форма представления работы:

Бакалаврская работа

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:

15 июня 2016 г.

Дата контроля	Название раздела / вид работы	Максимальный балл раздела
	1. Обзор литературы: 1.1. Назначение процесса синтеза метанола 1.2. Конструктивные типы аппаратов 1.3. Технологическое оформление процесса 2. Объекты и методы исследования 2.1. Общая характеристика установки 2.2. Характеристика продукта и сырья	10
	2.3. Физико-химические основы процесса 2.4. Описание технологической схемы процесса	10
	3. Расчеты 3.1. Материальный баланс 3.2. Тепловой баланс 3.3. Технологический расчет аппарата 3.4. Гидравлический расчет аппарата 3.5. Механический расчет аппарата 3.6. Подбор вспомогательного оборудования	20
	4. Результаты разработки 4.1. Ежегодные нормы расхода сырья и материалов 4.2. Ежегодные нормы образования отходов 4.3. Нормы технологического режима 4.4. Контроль производства и управление технологическим	10

	процессом	
	5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	10
	6. Социальная ответственность	10
14.04.15- 14.05.15	7. Выполнение графической части	20
15.05.15- 15.06.15	8. Оформление ВКР	10

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Глотова В.Н			

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Юсубов М. С.	д.х.н., проф.		

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка содержит 157 страниц, включая 19 рисунков, 55 таблиц, 33 литературных источников.

ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА, ТРУБЧАТАЯ ПЕЧЬ, СИНТЕЗ-ГАЗ, ОЧИСТКА, СОСТАВ ПРОДУКТОВ, ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ В ПЕЧИ, ВЫХОД ПРОДУКТА, ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ, КАТАЛИЗАТОР.

Работа состоит из введения, 7 разделов, заключения.

Объект разработки: “ООО СИБМЕТАХИМ”

Целью дипломной работы является расчет стадии конверсии природного газа для установки мощностью 750000 тон.

Поставленная цель достигается в работе путем анализа литературных данных, касающихся условий каталитического гидрирования синтез-газа с получением одного из востребованных продуктов органического синтеза – метанола. В ходе выполнения работы будут решены следующие задачи:

- литературный обзор современного состояния проблемы гидрирования синтез - газа и его получения из природного газа;
- рассмотрение применяемых катализаторов, способных активировать молекулы сырья;
- определение оптимальных условий проведения каждой из стадий процесса гидрирования и паровой конверсии метана;
- рассмотрение технологической схемы и аппаратного оформления процессов.

Выполнение работы позволит расширить знания в области получения и переработки синтез-газа с получением товарных продуктов, имеющих широкий круг использования.

ESSAY

Explanatory note contains 157 pages, including 19 figures, 55 tables, 33 literature sources.

Steam reforming of natural gas, tube furnace, synthesis gas, cleaning, composition of the products, the main reaction in the furnace, the yield of products, feedstock, catalyst.

The work consists of introduction, 7 chapters and conclusion.

Development Project: "SIBMETAHIM Ltd."

The aim of the graduation work is the calculation of natural gas conversion stage for installation with a capacity of 750,000 tons.

The goal is achieved by analysis of the literature data concerning the conditions of the catalytic hydrogenation of synthesis gas into one of the most popular products of organic synthesis – methanol. In the course of the work the following tasks are solved:

- Literature review of the current state of the hydrogenation synthesis - gas problem and its production from natural gas;
- Consideration of the catalysts capable of activating molecules of raw materials;
- Determination of the optimal conditions of each of the stages of hydrogenation and steam reforming of methane;
- Consideration of the technological scheme and equipment design processes.

The work implementation will allow to expand knowledge in the field of obtaining and processing of the synthesis gas to produce marketable products, with a wide range of use.

Введение

Одним из условий успешного развития экономики любой страны является обеспеченность энергоресурсами и нефтехимическим сырьем. Основными источниками природного органического сырья на сегодняшний день служат нефть, природный газ, уголь, горючие сланцы и биомасса. Причем современные тенденции развития общества направлены на охрану окружающей среды и бережное отношение к природным богатствам в связи с чем значение возобновляемых источников органического сырья, например, биомассы возрастает. Одним из продуктов переработки биомассы является так называемый «синтез-газ», представляющий собой смеси оксида углерода и водорода, в которых в зависимости от используемого метода получения мольное соотношение CO/H_2 может колебаться от 2:1 до 1:3. Получение синтез-газа возможно практически из любого углеродсодержащего сырья – от метана до сельскохозяйственных отходов [1, 2]. В настоящее время основным способом получения синтез-газа является паровая конверсия природного газа, которая дает смесь CO и H_2 в мольном соотношении 1:3.

Органический синтез на основе оксида углерода получил за последнее десятилетие очень большое промышленное развитие.

Главное практическое применение получили следующие процессы:

- 1) синтез из оксида водорода и углерода, применяемые для получения алифатических углеводородов и спиртов;
- 2) процессы оксосинтеза или гидроформилирования олефинов, ведущие к образованию альдегидов-и из них первичных спиртов;
- 3) синтез карбоновых кислот и их производных (сложных эфиров, ангидридов и др.)

Масштабы производс на основе оксида углерода очень значительны .

В США так получили около 4 млн. т. метанола , свыше 1 млн. т. альдегидов оксосинтеза, 0,45 млн.т. н-бутанола , а также уксусную и кислоту и

ее ангидрид. В перспективе, в связи с дефицитом нефти и газа, роль этих процессов должна возрасти, благодаря возможности их базирования на угле[25].

Синтез-газ с давних пор играет важную роль в химической промышленности, на химическом процессе его гидрирования основан процесс производства метанола в промышленных масштабах:



Метанол же является идеальным сырьем для производства множества химических продуктов, таких, как формальдегид, уксусная кислота, метилхлорид и метиламины. Немаловажным является и то, что производство метанола может быть крупнотоннажным, а транспортировка полученного продукта к местам дальнейшей переработки легко осуществима. Сам метанол, благодаря своим свойствам сейчас находит широкое применение как добавка к бензину и как синтетическое моторное топливо, а также в качестве основы для создания биотоплив спиртовой группы [3].

Все вышесказанное обосновывает актуальность рассмотрения процесса гидрирования синтез-газа, анализа основных стадий этого процесса, условий протекания, используемых катализаторов.

Основная реакция, лежащая в основе каталитической конверсии метана состоит в конверсии углеводородов водяным паром на катализаторе Ni на Al_2O_3 :



Процесс состоит из нескольких стадий подготовки сырья, конверсии, утилизация тепла, очистки газа от CO_2 . При подготовке сырья, следует иметь ввиду, что никелевый катализатор чувствителен к отравлению органическими соединениями сырья, содержание которых в углеводороде ограничивают.

Для повышения эффективности использования сырья (синтез-газа) используют способ рециркуляции. Так, в статье [5] показано, что за счет

организации циркуляции газов достигается увеличение линейной скорости реакционного потока, что приводит к интенсификации теплопереноса. При этом снижается внешнедиффузионное торможение, что обеспечивает повышение производительности процесса. Оптимальное значение кратности циркуляции в зависимости от давления, объёмной скорости газа, состава исходной газовой смеси составляет от 5 до 70.

Качественный и количественный состав продуктов процесса гидрирования синтез-газа определяется главным образом исходным сырьем, т.е. соотношением CO и H₂ в исходной газовой смеси, и катализатором. Определяющую роль в данном случае играет катализ переходными металлами, способными к активации сравнительно инертных молекул CO и H₂. В последнее время развивается направление катализа гидрирования синтез-газа комплексами переходных металлов (металлокомплексный катализ) [6].

В любом случае, процесс гидрирования синтез-газа проводят в три стадии: очистка синтез-газа от сернистых соединений, масла, пентакарбониллов железа, непосредственно каталитическое гидрирование и кондиционирование полученного продукта. Рассмотрение и детальный анализ стадий гидрирования синтез-газа и будет осуществлено в рамках настоящей работы.

Целью дипломной работы является расчет стадии конверсии природного газа для установки мощностью 750000 тон.

Поставленная цель достигается в работе путем анализа литературных данных, касающихся условий каталитического гидрирования синтез-газа с получением одного из востребованных продуктов органического синтеза – метанола. В ходе выполнения работы будут решены следующие задачи:

- литературный обзор современного состояния проблемы гидрирования синтез - газа и его получения из природного газа;
- рассмотрение применяемых катализаторов, способных активировать молекулы сырья;

- определение оптимальных условий проведения каждой из стадий процесса гидрирования и паровой конверсии метана;
- рассмотрение технологической схемы и аппаратного оформления процессов.

Выполнение работы позволит расширить знания в области получения и переработки синтез-газа с получением товарных продуктов, имеющих широкий круг использования.

1 Теоретическая часть

1.1 Технико-экономическое обоснование проекта

Самым экономичным и безопасным сырьем является природный газ.

Его используют для получения синтез - газа. Одним из таких продуктов синтез - газа является метанол, широко применяемый в производстве формальдегида, синтетического каучука, уксусной кислоты, метилацетата и других веществ. Метанол в чистом виде применяется в качестве растворителя и как высокооктановая добавка к моторному топливу. Как показывают зарубежные исследования, двигатель, работающий на метаноле, служит во много раз дольше, чем при использовании обычного автобензина, мощность его повышается на 20% (при неизменном рабочем объеме двигателя). Выхлоп двигателя, работающего на этом топливе, экологически чист и при проверке его на токсичность вредные вещества практически отсутствуют. Однако в мире имеются лишь десяток действующих промышленных установок по переработке природного газа в моторные топлива, основанные на предварительном превращении его в синтез-газ. Процесс этот многостадийный, энергоемкий, требующий высоких давлений и температур, дорогостоящих катализаторов и т.д [19].

Окисление природного газа в синтез – газ, а именно прямое, осуществляется двумя способами: Термическое окисление и каталитическое

В настоящее время степень конверсии природного газа в метанол составляет до 32%.

Но, несмотря на то, что термическое окисление природного газа широко изучено, еще не найдены такие условия, при которых выход метанола и селективность превращения метанола достигли бы приемлемой величины, что является основной причиной, тормозящей внедрение данного способа в промышленность. Тем не менее, методом химической переработки природного газа является его паровая конверсия, в дальнейшем с получением синтез - газа

(CO+3H₂), с использованием никелевого катализатора. Затем, из синтез - газа, водород используют для получения аммиака, а смесь CO + 2H₂ – для синтеза метанола.

В связи с этим в последние годы усилия исследователей направлены на интенсификацию существующих и разработку новых эффективных методов рентабельного получения метанола. Создание таких производств позволит решить актуальные проблемы современной химической индустрии, связанные с конверсией природного газа в более легко транспортируемые «виды топлива», обеспечением промышленности важнейшим полупродуктом, расширением производства высокооктановых моторных топлив.

Так, как синтез газ используют для процессов оксосинтеза спиртов (метилового, бутилового и более высокомолекулярных), то он должен содержать различные композиции соотношений компонентов водорода и окиси углерода, тогда как в синтез - газе для производства аммиака и в техническом водороде окись углерода, являющаяся ядом для катализаторов, практически должна отсутствовать. Следует также отметить, что для получения водорода и синтез - газа, необходимого состава и качества с минимальными экономическими затратами, требуется научно обоснованный подход к выбору технологического оформления и процессов каталитической конверсии газов [19].

1.2 Характеристика продуктов исходного сырья

Конверсия природного газа может быть осуществлена двумя способами:

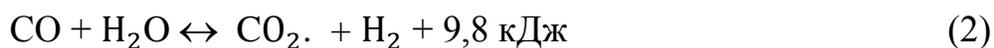
1.2.1 Термическое разложение метана:



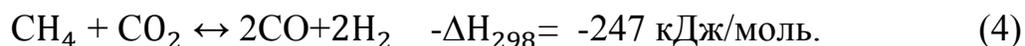
Реакция сильно эндотермична, и ее равновесие смещается вправо, лишь при повышении температуры. (Рисунок 1.2.2)

Чтобы увеличить степень конверсии метана процесс ведут при 800-900 °С в избытке водяного пара. При атмосферном давлении этот избыток невелик(2:1), но повышение давления не благоприятно влияет на состояние равновесия, и в этом случае приходится работать с объемным отношением пара к метану равным примерно 4:1.

1.2.2 Каталитическое окисление:



При конверсии метана водяным паром получается газ с большим отношением $\text{H}_2 : \text{CO}$ (как минимум 3:1), в то время как для органического синтеза требуется синтез - газ с соотношением $\text{H}_2:\text{CO}$ от 1:1 до (2 - 2,3):1.Этого отношения можно добиться, подвергая конверсии жидкие углеводороды, а также прибавляя при конверсии к водяному пару диоксид углерода, который конвертирует углеводороды:



Реакция (4) эндотермична, и ее равновесие смещается вправо при достаточно высокой температуре. Она протекает медленнее, чем конверсия водяным паром.

Ввиду высокой эндотермичности, конверсию углеводородов проводят в трубчатых печах (Рисунок 1.2.1).

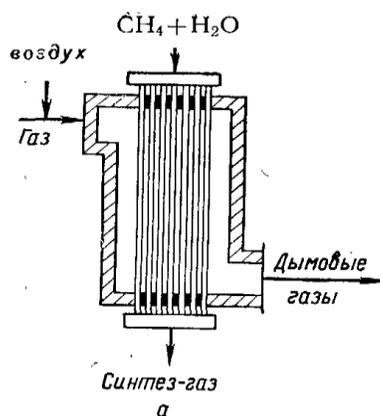


Рисунок 1.2.1 - Реактор для каталитической конверсии углеводородов (трубчатая печь).

Для того, чтобы выбрать окислители и их возможные сочетания, необходимо определить назначение процесса и технологическую схему дальнейшей переработки полученного газа.

В течение долгого времени, установки каталитической конверсии работали при давлении, близкому к атмосферному, и такие установки сохранились до сих пор. В последнее время перешли на работу при высоком давлении, а именно 2-3 Мпа. Несмотря на нежелательное смещение равновесия - это дает ряд важных преимуществ. Во-первых, из-за повышения скорости реакций под давлением, процесс значительно интенсифицируется, уменьшаются габариты аппаратов и трубопроводов, появляются условия для создания агрегатов большей единичной мощности [21].

Во-вторых, снижаются энергетические затраты и лучше утилизируется тепло горячих газов. Дело в том, что синтез из CO и H_2 обычно проводят под давлением, и, так как объем конвертированного газа, больше чем объем исходных веществ, то экономически выгоднее компримировать природный газ, в то время как кислород, обычно уже находится под давлением.

Таблица 1.2.1 - Равновесный состав газа в процессе конверсии метана для обычно применяемых в промышленности исходных газовых смесей, при абсолютном давлении 1 атм

Температура °С	Состав смеси, объемн. %				
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
Исходная смесь CH ₄ : H ₂ O = 1 : 2					
828	4,63	19,21	76,08	0,11	-
929	3,79	20,28	75,94	0,01	-
Исходная смесь CH ₄ : H ₂ O : O ₂ = 1 : 1 : 0,6					
828	9,44	22,93	67,62	0,046	-
928	8,07	24,98	67,16	0,0057	-
Исходная смесь CH ₄ : H ₂ O : O ₂ : N ₂ = 1 : 1 : 0,6 : 0,9					
828	7,31	17,74	52,36	0,04	22,57
928	6,21	19,13	51,84	0,004	22,81
Исходная смесь CH ₄ : H ₂ O : O ₂ : CO ₂ = 1 : 0,7 : 0,6 : 0,3					
828	11,95	28,94	59,06	0,05	-
9278	10,41	31,18	58,4	0,005	-
Исходная смесь CH ₄ : H ₂ O : CO ₂ = 1 : 1,3 : 0,7					
828	7,67	31,59	60,63	0,11	-
928	6,50	33,26	60,24	0,013	-
1028	5,63	34,49	59,89	0,002	-

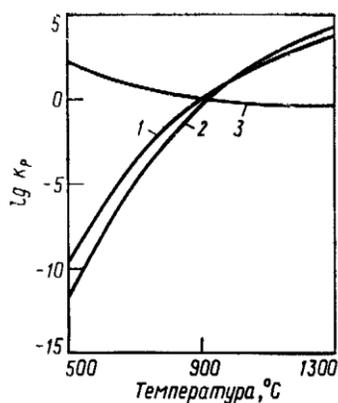
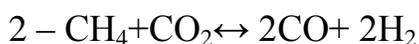


Рисунок 1.2.2 - Температурная зависимость констант равновесий реакций конверсии:



Для того, чтобы остаточное содержание метана в конвертированном газе не увеличивалось при увеличении давления, необходимо одновременно повысить температуру. Так, например, чтобы получить при указанном составе исходной смеси газ с остаточным содержанием метана 0,5% при абсолютном давлении 10 атм., нужно повысить температуру до 960 °С, а при 20 атм. – до 1060 °С. Несмотря на это проведение процесса конверсии при умеренном давлении (20—30 атм.) экономически целесообразно, так как в данном случае уменьшается расход энергии на сжатие конвертированного газа, а также снижаются капитальные затраты на сооружение конверсионной установки.

При увеличении концентрации реагирующих веществ, происходит также увеличение концентрации образующихся веществ. Для рассматриваемой реакции повышение содержания водяных паров в исходной смеси приведет к смещению равновесия вправо, т. е. к увеличению содержания СО и водорода и уменьшению содержания метана в конвертированном газе. Увеличение

количества добавляемого водяного пара особенно важно, когда конверсия метана осуществляется при повышенном давлении. Например, применяя исходную смесь $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:4$ при давлении 10 атм., можно получить конвертированный газ, содержащий 0,5% метана, при 850°C , т. е. на 110°C ниже, чем при составе исходной смеси 1 : 2.

Скорость реакции взаимодействия метана с водяным паром, т. е. количество метана, прореагировавшего в единицу времени, в отсутствие катализатора очень мала. Так, при нагревании смеси метана с водяным паром до 700°C и соотношении $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:2$ в течение 3 ч только 3% метана превращается в водород. Для получения газа, содержащего 0,5% метана, требуется повысить температуру до 1400°C . В производственных условиях конверсия метана должна протекать в течение долей секунды, что достигается путем применения катализаторов.

Равновесие реакции конверсии метана водяным паром, как реакции эндотермической, с ростом температуры смещается в сторону образования CO и H_2 , а с ростом давления в обратную сторону, т. е. в сторону образования метана.

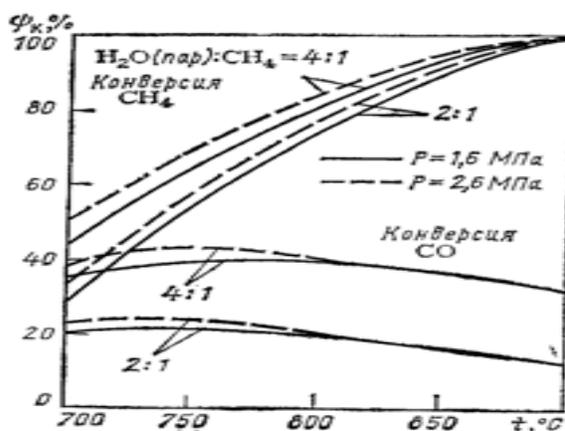


Рисунок 1.2.3- Зависимость полноты конверсии CH_4 и CO ψ_k от температуры

Однако, для заданного давления и температуры превращение метана возрастает с ростом содержания пара в исходной газовой смеси (рисунок 2). На этом рисунке одновременно видно, как с ростом температуры падает полнота конверсии CO водяным паром – реакции экзотермической. И хотя давление оказывает отрицательное воздействие на превращение метана, наблюдается постоянный рост используемого давления в промышленных процессах паровой конверсии метана.

Проведение процесса при повышенных давлениях снижает расходы на компрессию полученного синтез - газа, затраты на изготовление аппаратуры, улучшает условия теплопередачи. Развитие этого процесса ограничивается в основном прочностью металла реакционных труб, работающих в жестких условиях высоких температур (рисунок 3).

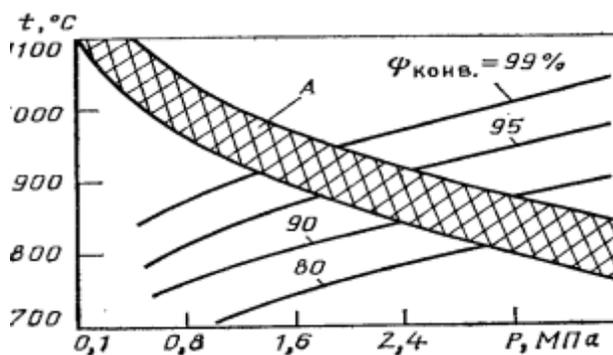


Рисунок 1.2.4 - Ограничения по температуре t и давлению P процесса паровой конверсии углеводорода, обусловленные материалом труб (отношение пар : углерод = 3,5; А – расчетные границы для работ труб; $\psi_{\text{конв.}}$ – полнота конверсии).

Равновесные соотношения при конверсии метана показывают, как это видно на рисунке 1.2.3, что для заданного превращения метана при постоянном соотношении водяной пар: углерод повышение давления в процессе означает

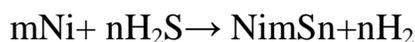
повышение температуры риформинга, повышение температуры газов, выходящих из трубчатых печей, и повышение температуры стенок реакционных труб. Принципиальное влияние качества труб (срок жизни 10 лет для хромоникелевой стали) на условия проведения паровой конверсии под давлением иллюстрируется данными, приведенными на рисунке 1.2.3.

Наиболее обоснованное и практически оправданное уравнение скорости реакции конверсии метана для атмосферного давления дал Темкин и его ученики. Энергия активации процесса паровой конверсии составляет 129,79 кДж/моль для температурной области 800–900°C на никелевой фольге и 100,48 кДж/моль для этой же области температур на никелевом катализаторе, нанесенном на пористом носителе. Кинетические данные используют для расчета аппаратов конверсии, в частности для расчета температур на входе в реактор и выходе из него [24].

В качестве катализатора конверсии метана применяют никель осажденный на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Катализаторы конверсии метана легко отравляются сернистыми соединениями, которые при высоких температурах образуют сероводород.

Сероводород дезактивирует никелевый катализатор в следствие реакции:



Содержание никеля колеблется в пределах от 4 до 35%(масс).

Ниже приведем материальный баланс конверсии природного газа 1 ступени по следующим исходным данным (таблица 1.2. 2).

Исходные данные:

Таблица 1.2.2 - Материальный баланс конверсии природного газа 1 ступени по следующим исходным данным

Объемное отношение пар: газ:	3,5:1
Состав сухого газа:	CH ₄ - 91%об
	C ₂ H ₆ - 2%об
	N ₂ – 2%об
	CO ₂ - 2%об
	CO – 1%об
Содержание метана в сухом газе на выходе из печи:	H ₂ O - 2%об
	6%
Температура на входе:	525° С
Температура на выходе:	825° С

Дымовых газов 1060 °С

Равновесная на выходе 805 °С

Расчет ведем на 100 м³ природного газа (при н. у.)

Обозначим содержание компонентов в конвертированном газе (в м³):

CO₂.....а, СО.....b, Н₂.....с

Количество водяного пара, вступившего в реакцию с CH₄ и СО....d

Примем степень конверсии по углероду 67%.

Количество углеводородов в пересчете на CH₄ в конечном газе:

$$\frac{(91+2 \times 2)(90-67)}{100} = 22,08 \text{ м}^3$$

Составим балансовые уравнения по содержанию каждого элемента в исходном и конвертированном газе (в м³).

Баланс по углероду:

$$91+2\times 2+2\times 1+1\times 1 = a + b + 22,08$$

$$a = 75,92 - b$$

Баланс по кислороду (с учетом, что в исходной парогазовой смеси содержится $100\times 3,5 = 350 \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{O}$):

$$350\times 0,5 + 2\times 0,5 = a + 0,5b + 0,5(350 - d)$$

$$a + 0,5b - 0,5d = 0$$

Баланс по водороду:

$$91\times 2 + 2\times 3 + 350 + 2\times 1 = c + 22,08\times 2 + (350 - d)$$

$$c = d + 145,84$$

Соотношение между CO и CO₂ в конечном газе по условию определяется равновесием реакции конверсии окиси углерода водяным паром и при 825 °С равна $K = 0,95$ (по условию).

$$K_4 = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{ac}{b(350-d)} = 0,95 \quad (1)$$

Подставляя значение a, получим:

$$75,92 - b + 0,5b - 0,5d = 0 \quad 151,84 - d = b$$

Подставляем в уравнение значение b и находим a:

$$a = 75,92 - (151,84 - d)$$

$$a = d - 75,92$$

Подставим все найденные значения компонентов:

$$\frac{(d-75,92)(d+145,84)}{(151,84-d)(350-d)} = 0,95$$

Решая это уравнение, находим $d = 95,89 \text{ м}^3$.

Зная величину d, находим значения a, b и c:

$$a = 95,89 - 75,92 = 19,97 \text{ м}^3$$

$$b = 151,84 - 95,89 = 55,95 \text{ м}^3$$

$$c = 95,89 + 145,84 = 241,73 \text{ м}^3$$

Количество водяного пара вступившего в реакцию:

С углеводородами.....100-19,97 = 80,03 м³

С СО.....19,97 м³

Осталось в газе водяного пара 350 -100 = 250 м³

Ниже приведен состав газа после конверсии (таблица 1.2.3)

Пар и газ: $n = \frac{250}{341,73} = 0,731$ (2)

Плотность азота 1,2506 кг/м³ (при н.у.)

Таблица 1.2.3 - Состав газа после конверсии

Компонент	Влажный газ		Сухой газ	
	м ³	Объемн.%	м ³	Объемн.%
СН ₄	22,09	3,8	22,09	6,5
Н ₂	241,75	40,8	241,74	70,8
СО	55,97	9,6	55,96	16,4
СО ₂	19,97	3,3	19,97	5,8
Н ₂	2	0,33	2	0,58
Н ₂ О	250	42,2	-	-
Всего:	591,73	100	341,73	100

Таблица 1.2 4 - Материальный баланс конвертора

Вход	кг	м ³	Объ емн. %	Выход	кг	м ³	
1.Природный газ: СН ₄	$\frac{91}{22,4} \times 16 = 65$	91	91	1.Сухой газ из печи: СН ₄	$\frac{22,08}{22,4} \times 16 = 15,77$	22,08	3,7

Продолжение Таблицы 1.2 4 - Материальный баланс конвертора

C_2H_6	$\frac{2}{22,4} \times 30 = 2,67$	2	2	H_2	$\frac{241,73}{22,4} \times 2 =$ 21,58	241,7 3	40,8
CO	$\frac{1}{22,4} \times 28 = 1,25$	1	1	CO	$\frac{55,95}{22,4} \times 28 =$ 69,93	55,95	9,4
CO ₂	$\frac{2}{22,4} \times 44 = 3,92$	2	2	CO ₂	$\frac{19,97}{22,4} \times 44 =$ 39,22	19,97	3,3
N ₂	$\frac{2}{22,4} \times 28 = 2,5$	2	2	N ₂	2,5	2	0,33
H ₂ O	$\frac{2}{22,4} \times 18 = 1,6$	2	2				
Всего сухого газа	76,94	10 0	100	Всего сухого газа	148,7	341,7 3	

1.3 Физико-химические основы процесса

1.3.1. Очистка природного газа от сернистых соединений

Сернистые соединения являются ядами для катализаторов, применяемых при реформинге и синтезе. Поэтому содержание серы в исходном сырье должно быть снижено до 0.4 мг/нм³ (в пересчете на серу).

Сера в природном газе химически связана с углеводородными соединениями и устраняется путем восстановления, с последующей адсорбцией образовавшегося сероводорода[26].

Восстановление серы, которое можно выразить, как:



(где R - радикал углеводорода) проводится в температурном интервале (350-400)°C над катализатором в присутствии избыточного водорода, подаваемого с потоком продувочного газа из цикла синтеза. Катализатор, состоящий из окиси кобальта и молибдена на носителе из окиси алюминия, в условиях рабочего режима находится в восстановленной сульфидированном состоянии.

После восстановления до сероводорода сера устраняется методом адсорбции на поверхности слоя гранул окиси цинка. Эту реакцию можно выразить как:



Так как водяной пар является продуктом реакции адсорбции, продувочный газ должен обладать низкой концентрацией пара, чтобы сера не вытеснялась из уже сульфидированной окиси цинка. Концентрация пара в рециркуляционном продувочном газе очень низкая и не способствует обратной реакции.

Максимально допустимое содержание пара на входе в аппараты сероочистки составляет объёмную 1.5 % как при пуске, так и во время нормальной работы производства метанола. Одновременно в присутствии указанного катализатора может протекать реакция гидрирования двуокиси углерода:



1.3.2. Паровая конверсия природного газа

Водяной пар реагирует с газообразными углеводородами, в присутствии никелевого катализатора. При повышенных температурах и давлении образует

конвертированный газ, который состоит двуокиси углерода , окиси углерода , водорода и метана.

Для определения конечного продукта реакции необходимо осуществить две реакции:



9.8 ккал

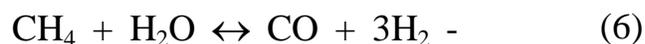


49.3 ккал

Первая реакция эндотермическая (с поглощением тепла).

Пар и углерод образуют окись углерода и водород. Они реагируют совместно. А также окись углерода реагирует с избыточным паром (уравнение 4).

Если принять природный газ за метан, реакция между паром и метаном выразиться в основном как:



49.3 ккал

Для осуществления паровой конверсии метана необходимы следующие условия:

1. температура на выходе из труб печи реформинга 860 °С.

2. Давление конвертированного газа на выходе из слоя катализатора:

$$P_{\text{изб}} = 18 \text{ кг/см}^2.$$

3. Мольное соотношение пара к углероду: (2,9: 1)

Константы равновесий зависят от парциальных давлений компонентов исходного сырья и конвертированного газа в состоянии равновесия. .

$$K_{p_w} = \frac{p^{co_2} \times p^{h_2}}{p^{co} \times p^{h_2o}} \quad (7)$$

Константа равновесия реакции пар-метан:

$$K_{p_m} = \frac{p^{co} \times p^{(h_2)^3}}{p^{ch_4} \times p^{h_2o}} \quad (8)$$

Процесс конверсии водяного газа достигает равновесия и за ним непосредственно следует реакция пар-метан, хотя эта последняя реакция и не достигает равновесия. Разность температур, соответствующая расчетному значению K_{p_m} и температуре на выходе из труб реформинга известна как приближенное равновесие реакции пар-метан. Это значение зависит от кинетики процесса, времени пребывания в реакционной зоне над катализатором и от типа катализатора.

Следует отметить, что численное значение констант равновесия зависит от температуры системы. Изменение состава конвертированного газа в зависимости от температуры и давления.

Из уравнения конверсии парогазовой смеси (4) видно, что изменение давления в системе не отражается на равновесии реагентов с продуктами реакции. Однако, реакция пар-метан (8) зависит от давления в системе.

Общий эффект изменения давления в системе должен удовлетворять обоим условиям равновесия. Повышение давления в системе выражается в повышении мольной доли метана и пара и соответствующем понижении мольной доли окиси углерода и водорода. Должно произойти также повышение мольной доли двуокиси углерода, чтобы равновесие при конверсии парогазовой смеси оставалось постоянным. Понижение давления в системе имеет обратное действие.

Повышение температуры вызывает понижение K_{p_w} и повышение K_{p_m} . Следовательно, содержание метана, двуокиси углерода и пара понижается, а

содержание окиси углерода и водорода повышается. Понижение температуры имеет обратное действие.

Система реформинга значительно более чувствительна к влиянию температуры, чем к влиянию давления. Регулирование подвода тепла в систему не представляет затруднений и рабочий режим в печах реформинга устанавливается при сравнительно устойчивых значениях давления путем регулирования температуры [29].

Образование углерода.

Предотвращение образования углерода на катализаторе является одной из наиболее существенных задач работы печей реформинга.

Отложение углерода может происходить в соответствии со следующим уравнением:



Данная реакция обратимая, известная как реакция Будуара, приводит к отложению углерода на поверхности катализатора при завышенном парциальном давлении окиси углерода. Эти отложения способствуют закупорке и вызывают понижение активности катализатора. Условия работы, которые способствуют понижению концентрации окиси углерода и повышению концентрации двуокиси углерода, предотвращают эту реакцию от перехода вправо.

Повышение давления и понижение температуры способствует отложению углерода.

Этот вид отложения углерода, называемый иногда термодинамическим образованием углерода, происходит с большой быстротой внутри частиц катализатора по всему слою. Обычно это вызвано тем, что отношение пара к исходному сырью падает ниже критического значения. В таком случае, частицы катализатора обычно распадаются, что ведет к полному разрушению катализатора. Следовательно, очень важно, чтобы на всех стадиях подачи

исходного сырья обеспечивался достаточный объем пара. Ввиду этого, на установке предусматривается аварийная сигнализация низкого отношения пара к исходному сырью и автоматическая система останова печей реформинга.

Условия для образования углерода создаются, когда молярное отношение (пар: углерод) становится меньше (1.8:1).

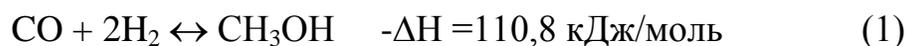
Другим фактором, способствующим отложению углерода, является термическое образование углерода, которое выражается в обрастании частиц катализатора рыхлым сажеобразным отложением. Этот вид отложения образуется в результате термического распада углеводородов и ему способствуют повышенные температуры и давления. Тенденция к такому распаду повышается с повышением концентрации углеводородов с большим молекулярным весом. Этого можно избежать при применении катализаторов соответствующей активности при пониженных температурах с правильным отношением пара к исходному сырью. Любой объем углерода, отложившийся таким образом, можно удалить пропариванием, что не отражается отрицательно ни физических, ни на каталитических свойствах катализатора[27].

1.4 Кинетика гидрирования синтез - газа

Уравнения, связывающие скорость реакции с параметрами процесса, позволяют предложить для описания реакции ту или иную математическую модель, приближаясь к которой путем регулирования режима можно легко оптимизировать условия осуществления процесса.

Очень много работ посвящено изучению кинетики гидрирования синтез – газа ,в дальнейшем с получением метанола.

Реакция образования метанола идет с выделением тепла и уменьшением объема



поэтому ей благоприятствуют низкие температуры и высокие давления.

Зависимость константы равновесия от температуры может быть рассчитана по уравнению

$$K_p = \frac{3971}{T} - 7,4921 \lg T + 0,00177T - 0,311 \times 10^{-7} T^2 + 9,218 \quad (1)$$

Где T-температура, K-константа

Равновесная концентрация метанола в реакционной смеси зависит от температуры, давления и состава газа(отношения H_2 и CO).

Из-за высокого давления процесса, при расчете состояния равновесия реакции образования метанола, учитывают отклонение системы от законов идеальных газов.

На Рисунке 1.4.1 приведена зависимость равновесий концентрации метанола от температуры и давления.

Равновесная концентрация CH_3OH значительно понижается при повышении температуры, особенно при давлении до 20 МПа.

Это значит, что с повышением давления концентрация возрастает, то есть по мере повышения температуры, требуется все более высокое давление для достижения одной и той же концентрации метанола в реакционной смеси.

Равновесное содержание метанола в смеси также зависит от отношения $H_2:CO$ (Рисунок 1.4.2); с ростом этого отношения равновесная концентрация метанола снижается, особенно при высоких давлениях.

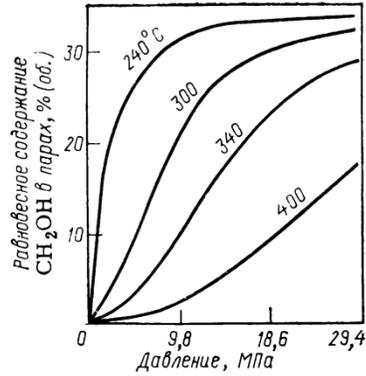


Рисунок 1.4.1- Зависимость равновесного содержания метанола в газовой смеси от давления при разной температуре (мольные отношения H_2 : CO в исходном газе равно 4:1).

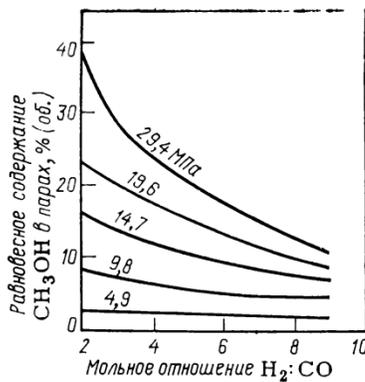
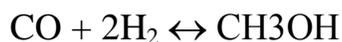


Рисунок 1.4.2 - Зависимость равновесного содержания метанола в газовой смеси от мольного отношения H_2 : CO при разном давлении.

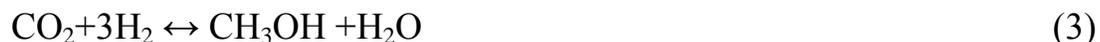
Катализаторы, обычно применяемые в промышленности, проявляют активность только при высоких температурах (360-380 °C), то есть условиях термодинамических неблагоприятных (для сдвига равновесия вправо процесс ведут – при высоких давлениях до 32 МПа). Поэтому катализаторы должны обладать не только высокой активностью и селективностью, но быть стабильными и иметь высокую механическую прочность.

За последние 10-15 лет получили распространение низкотемпературные медьсодержащие катализаторы синтеза метанола, достаточно активные при температуре 220-270°C [25]. Они позволяют работать при более низких давлениях (4-5 МПа). Это медьцинкхромовые CuO, ZnO, Cr₂O₃ и медьцинкалюминиевые CuO, ZnO, Al₂O₃.

До 1975 года предполагалось, что промышленный синтез метанола из CO и H₂ протекает по реакции:



В 1973-95 группой исследователей А.Я. Розовским, Ю.Б.Каганом, Г.И.Лин, Е.В. Сливинским, С.М. Локтевым, А.Н Башкировым, был предложен и экспериментально доказан различными методами принципиально новый механизм синтеза метанола из оксидов углерода и водорода, согласно которых на оксидных катализаторах, в том числе на промышленных, метанол образуется только из диоксида углерода и водорода [20]. Диоксид углерода присутствует в исходной смеси или образуется при конверсии оксида углерода водяным паром. При этом протекают следующие реакции:



Из приведенных уравнений следует, что с точки зрения роли воды процесс является циклическим. Вода образуется в процессе реакции и расходуется в процессе конверсии CO.

В промышленных условиях на цинкхромовых катализаторах процесс ведут под давлением 25-30 МПа, при температуре 370-420 °C, объемной скорости подачи газовой смеси 10000-35000 ч⁻¹ и мольном соотношении H₂:CO (1,5-2,5):1. Обычно исходный газ содержит 10-15% инертных примесей. В этих условиях степень конверсии CO за проход составляет 5-20% при выходе метанола 85-87% от стехиометрического.

1.5 Выбор и обоснование конструкции основного аппарата

В настоящее время широко распространены схемы производства метанола, для которых исходный газ получают конверсией в трубчатых печах. Поскольку при паровой конверсии объем газа увеличивается, что при последующем сжатии газа приводит к повышению расхода энергии, разработки последних базируются только с применением конверсии под давлением. Однако доля существующих производств каталитической конверсии природного в трубчатых печах при атмосферном давлении еще значительна [20].

Трубчатая печь –является основным видом оборудования агрегата конверсии.

размещены 810 реакционных труб внутренним диаметром 102 мм, и конвективной части с размещенной в ней теплоиспользующей аппаратурой, а также соединена дымоходом с дымососом и дымовой трубой.. Реакционные трубы в камере радиации размещены в 8-ми секциях, в каждой из которых имеется 2-а ряда труб по 45 шт. в каждом ряду.

Ввиду высокой эндотермичности конверсию углеводородов проводят в трубчатых печах

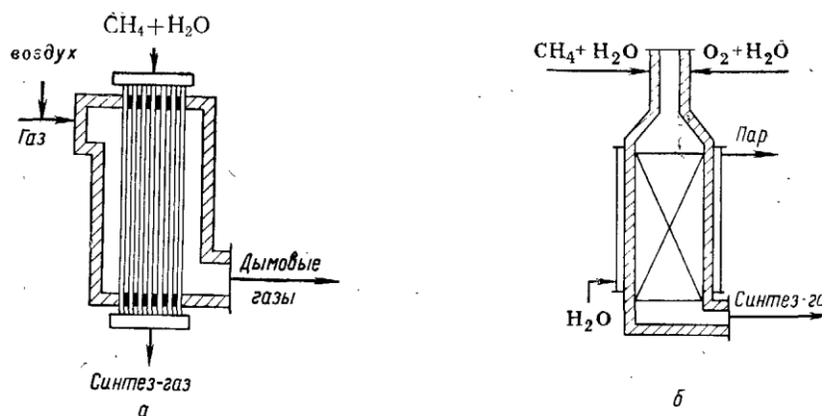


Рисунок 1.5.1 - Реакторы каталитической конверсии углеводородов :
 а- трубчатая печь ; б- шахтная печь окислительной конверсии

Исходное сырье подают в трубы, заполненные гетерогенным катализатором

И обогреваемые топочным газом . причем температура осуществляется главным образом за счет излучения (радиантные печи). Недостатки этой системы-большая потребность в жаростойких трубах и малое полезное использование объема печи, в которой катализатор занимает очень небольшую часть.

Общий объем загружаемого катализатора составляет 49 м^3 на одну печь. Перед поступлением в реакционные трубы трубчатой печи парогазовая смесь предварительно подогревается до 510°C за счет тепла дымовых газов в подогревателе, расположенном в конвективной части печи.

Тепло, необходимое для обеспечения реакций конверсии, получается за счет сжигания топливного газа в 153 горелках, расположенных в верхней части печи в 17 рядов по 9 горелок в каждом ряду.

В камере конвекции четыре подогревателя и пароперегреватель высокого давления, обогреваемые дымовыми газами, которые поступают из камеры

радиации по сборным дымоходам при начальной температуре 1050°C и покидают трубчатую печь при температуре 160-200°C . Объем дымовых газов составляет 400 тыс. м³/ч. В дымоходе перед камерой и в камере конвекции также имеются горелки, которые обеспечивают при необходимости дополнительный подвод теплоты.

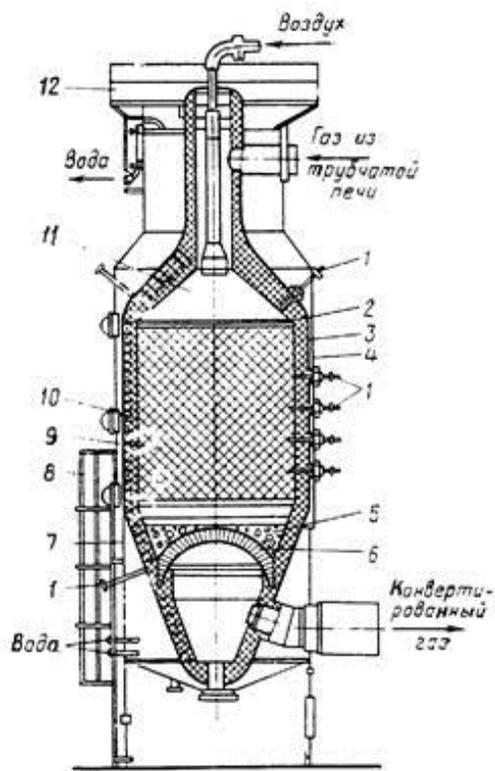


Рисунок 1.5.2 – Шахтный реактор паровоздушной конверсии.

Конвертор метана второй ступени представляет собой вертикальный аппарат, в верхней части которого расположена смесительная камера 11. В нижней конусной части аппарата выложен свод 6, на которой укладываются шары из глинозема 5, а на них никелевой катализатор 9 в форме колец общим объемом 38,5м³. Внутри аппарат футерован жаропрочным бетоном 10, снаружи он имеет водяную рубашку 4, не допускающую опасных перегревов корпуса при дефектах футеровки. Внутренний диаметр аппарата 3,7 м, высота его (с опорой) 17,4 м.

В радиальных реакторах катализатор располагают в корзинах, образованных, коаксиально расположенными в центральной трубе, и наружной обечайкой. Между корпусом реактора и наружной обечайкой катализаторной корзины образуется кольцевой канал, по которому отводят продукты реакции или вводят сырье.

Таким образом, в радиальном реакторе имеет место сложное движение потока одновременно в осевом направлении (по кольцевому каналу и центральной трубе) и в радиальном (через слой катализатора).

1.6 Выбор и обоснование технологической схемы производства

Технологическая схема установки конверсии природного газа показана на рисунке 1.

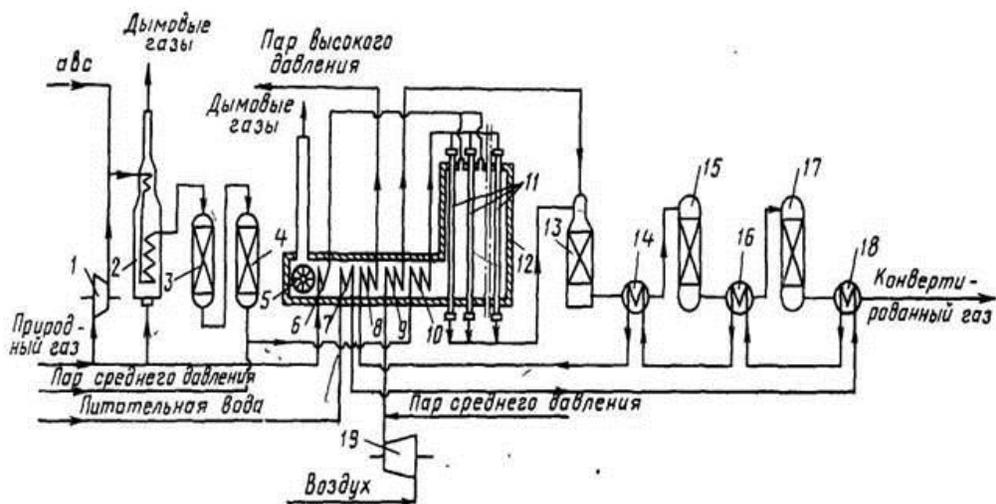


Рисунок 1.6.1 – Технологическая схема двухступенчатой конверсии природного газа: 1 – компрессор; 2 – огневой подогреватель; 3 – реактор сероочистки; 4 – адсорбер; 5 – дымосос; 6, 7, 9, 10 – подогреватели; 8 – пароперегреватель, 11 – реакционные трубы; 12 – трубчатая печь; 13 – шахтный конвертор метана второй ступени; 14, 16 – паровые котлы. 15, 17 – конверторы

оксида углерода первой и второй ступеней; 18 – теплообменник (холодильник газа); 19 – компрессор воздуха [5,6].

Природный газ компрессируется компрессором 1 до давления 3 МПа, затем смешивается с азотоводородной смесью и подается в огневой подогреватель 2, где подогревается реакционная смесь от 130-140 °С до 370-400°С. Затем нагретый газ направляется на очистку от сернистых соединений в реактор 3, где проходит процесс гидрирования сероорганических соединений до сероводорода. И отправляется в адсорбер 4, где сероводород поглощается сорбентом ZnO. После этого углеводородное сырье смешивается с водяным паром и подогревается в конвекционной секции трубчатой печи 12 до 500-550°С, после чего поступает в радиантные трубы печи конверсии, заполненные никелевым катализатором. Температура на выходе из радиантных труб составит 850-880°С. Дымовые газы из радиантной камеры печи поступают в камеру конвекции, где подогревается сырьевая смесь. Затем их тепло используется для перегрева водяного пара высокого давления и нагрева жидких потоков блока синтеза метанола. В дымоходе нагревается сырье и воздух, поступающие к горелкам, а дымовые газы отсасываются дымососом 5 и выбрасываются в дымовую трубу.

Синтез – газ из печи проходит в котлы – утилизаторы (14,16), где генерируется водяной пар высокого и низкого давления.

После этого тепло синтез – газа используется для обогрева питательной воды в котлах-утилизаторах, а он сам направляется в блок синтеза метанола.

1.7 Стадии гидрирования синтез-газа

Процесс гидрирования синтез –газ состоит из следующих стадий :

- 1) подготовка сырья;
- 2) конверсии;
- 3) утилизации тепла;
- 4) очистки газа от CO_2 .

При подготовке сырья нужно учитывать ,что никелевый катализатор чувствителен к отравлению органическими соединениями серы, содержание которых в углеводороде ограничивают величиной $1\text{мг S в } 1\text{м}^3$.

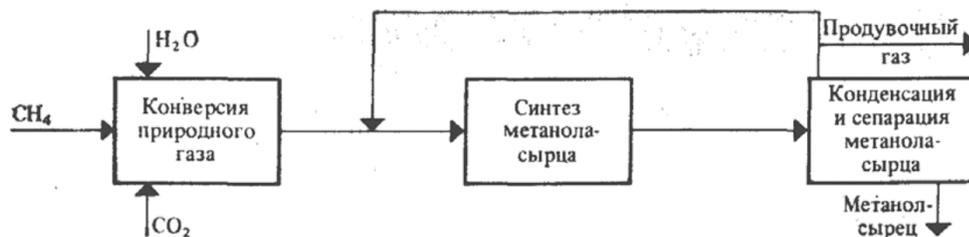


Рисунок 1.7.1 - Функциональная схема синтеза метанола

В остальном технологические схемы отличаются аппаратным оформлением и параметрами процесса и могут быть разделены на группы:

1. Синтез при высоком давлении проводится на цинк-хромовом катализаторе при температуре $370-420^\circ\text{C}$ и давлении $20-30\text{ МПа}$.
2. Синтез при низком давлении проводится на цинк-медь-хромовых катализаторах при $T=250-300^\circ\text{C}$ и давлении $5-10\text{ МПа}$; В этой схеме используются активные низкотемпературные катализаторы, которые позволяют снизить энергос затраты на сжатие газа и уменьшить степень рециркуляции непрореагировавшего сырья.

3. Синтез в трехфазной системе» газ-жидкость-твердый катализатор» проводится в суспензии из тонкодисперсного катализатора и инертной жидкости, через которую барботируется синтез-газ. Этот процесс отличается от предыдущих двух, тем что они проводятся в системе «газ-твердый катализатор». В трехфазной же системе обеспечено более благоприятное состояние равновесной системы. Это позволяет повысить равновесную концентрацию метанола в реакционной смеси до 15% вместо 5%.

Полученный метанол-сырец очищают от кислот, сложных эфиров, высших спиртов, пентакарбонила железа, что в сочетании с последующей ректификацией позволяет получить чистый метиловый спирт. Основным аппаратом в синтезе метанола служит реактор (колонна синтеза) - контактный аппарат, конструкция которого зависит от способа отвода тепла и принципа осуществления процесса синтеза. В современных технологических схемах используются реакторы трех типов [13]:

- трубчатые реакторы, в которых катализатор размещен в трубах, через которые проходит реакционная масса, охлаждаемая водяным конденсатом, кипящим в межтрубном пространстве;

- адиабатические реакторы с несколькими слоями катализатора, в которых съем тепла, и регулирование температуры обеспечивается подачей холодного газа между слоями катализатора;

- реакторы для синтеза в трехфазной системе, в которых тепло отводится за счет циркуляции жидкости через котел-утилизатор

1.7.1 Синтез высокого давления

Технологические схемы различаются аппаратным оформлением главным образом стадии синтеза (рисунок 1.7.1.1), включающей основной аппарат - колонну синтеза и теплообменник.

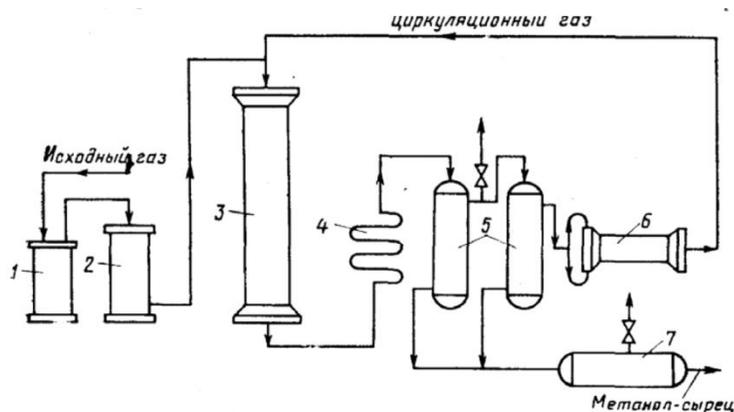


Рисунок 1.7.1.1 – Схема агрегата синтеза с совмещенной насадкой колонны: 1, 2 – фильтры (масляный и угольный, 3 – колонна синтеза, 4 – холодильник-конденсатор, 5 – сепараторы, 6 – компрессор, 7 – сборник

Рассмотрим схему агрегата синтеза высокого давления с совмещенной насадкой колонны. Сжатый до 32 МПа синтез-газ проходит очистку в масляном фильтре 1 и в угольном фильтре 2, после чего смешивается с циркуляционным газом. Смешанный газ, пройдя кольцевой зазор между катализаторной коробкой и корпусом колонны 3, поступает в межтрубное пространство теплообменника, расположенного в нижней части колонны (рис. 2). В теплообменнике газ нагревается до 330-340 °С и по центральной трубе, в которой размещен электроподогреватель, поступает в верхнюю часть колонны и проходит последовательно пять слоев катализатора. После

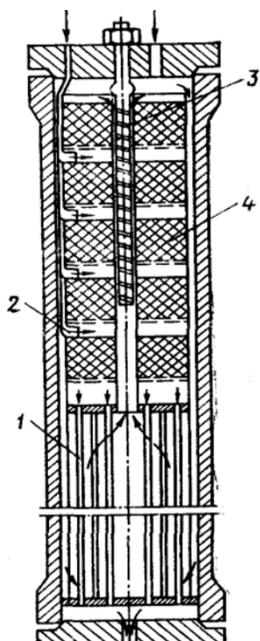


Рисунок 1.7.1.2-
Колонна синтеза
метанола: 1 –
теплообменник, 2 –
холодный байпас, 3 –
электроподогреватель, 4
– катализатор

каждого слоя катализатора, кроме последнего, в колонну вводят определенное количество холодного циркуляционного газа для поддержания необходимой температуры. После пятого слоя катализатора газ направляется в теплообменник, где охлаждается с 300-385 до 130 °С, а затем в холодильник-конденсатор типа «труба в трубе» 4 (рисунок 1.7.1.2). Здесь газ охлаждается до 30-35 °С и продукты синтеза конденсируются. Метанол-сырец отделяют в сепараторе 5, направляют в сборник 7 и выводят на ректификацию. Газ проходит второй сепаратор 5 для выделения капель метанола, компримируется до давления синтеза турбоциркуляционным компрессором 6 и возвращается на синтез.

Продувочные газы выводят перед компрессором и вместе с танковыми газами используют в качестве топлива.

Размещение теплообменника внутри корпуса колонны значительно снижает потери тепла в окружающую среду, что повышает безопасность работы с агрегатом и снижает общие капиталовложения. Кроме того, за счет сокращения длины трубопроводов снижается сопротивление системы, что позволяет использовать турбо-циркуляционные компрессоры вместо поршневых.

1.7.2 Синтез низкого давления

Процесс гидрирования синтез-газа с получением метанола при низком давлении включает практически те же стадии, но имеет некоторые особенности (рисунок 1.7.2.3). Природный газ сжимается турбокомпрессором 1 до давления 3 МПа, подогревается в подогревателе 2 за счет сжигания в межтрубном пространстве природного газа и направляется на сероочистку в аппараты 3 и 4, где происходит каталитическое гидрирование органических соединений серы и поглощение образующегося сероводорода адсорбентом на основе оксида цинка. После этого газ смешивается с водяным паром и

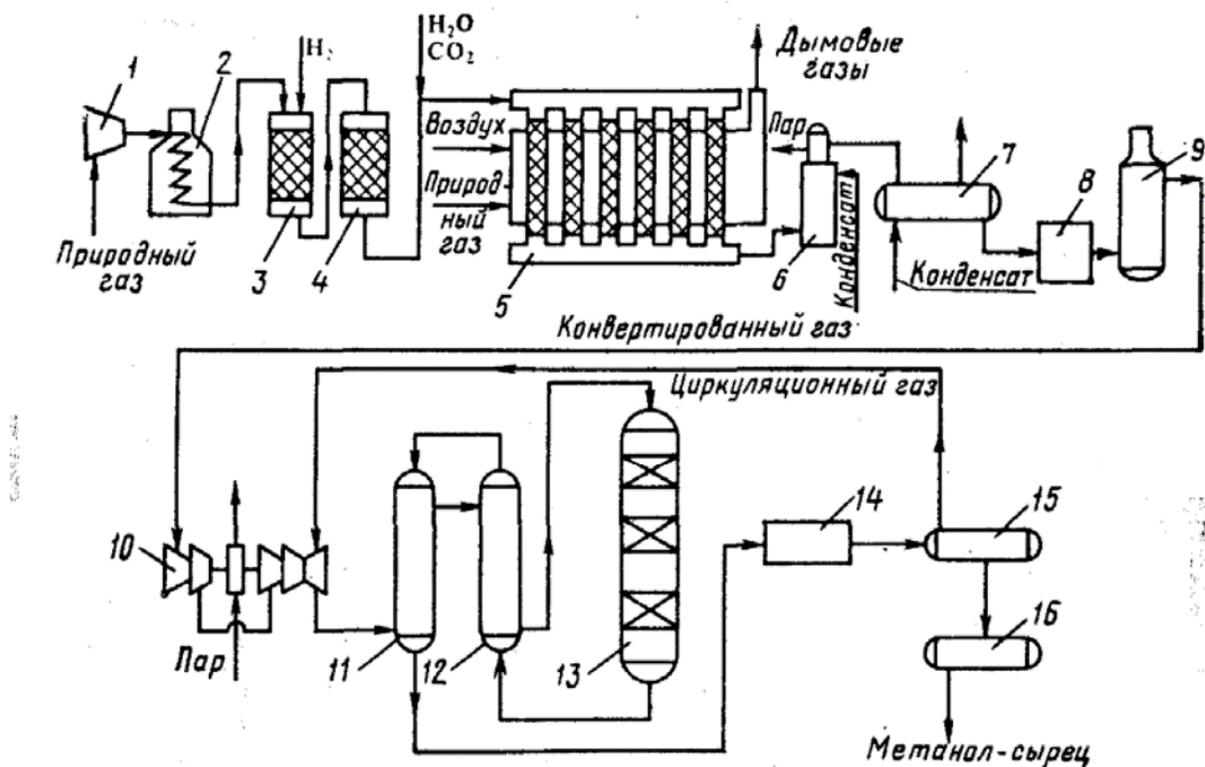


Рисунок 1.7.2.3- Схема гидрирования синтез-газа при 5 МПа: 1, 10 – турбокомпрессоры, 2 – подогреватель природного газа, 3 – реактор гидрирования сернистых соединений, 4 – адсорбер, 5 – трубчатый конвертор, 6 – котел-утилизатор, 7, 11, 12 – теплообменники, 8, 14 – холодильники-конденсаторы, 9, 15 – сепараторы, 13 – колонна синтеза, 16 – сборник

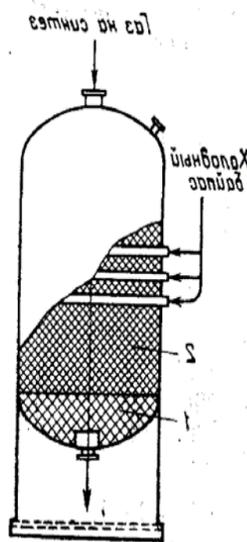


Рисунок 1.7.2.4 – Колонна синтеза метанола при низком давлении: 1 – фарфоровые шары, 2 - катализатор

диоксидом углерода в соотношении $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2=1:3,3:0,24$. Смесь направляют в трубчатый конвертор 5, где на никелевом катализаторе происходит пароуглекислотная конверсия при 850-870 °С.

Теплоту для конверсии получают в результате сжигания природного газа в специальных горелках. Конвертированный газ поступает в котел-утилизатор 6, где охлаждается до 280-290 °С. Теплота газа используется в теплообменнике 7 для подогрева питательной воды, направляемой в котел-утилизатор. Пройдя воздушный холодильник 8 и сепаратор 9, газ охлаждается до 35-40 °С, после чего газ сжимают до 5 МПа в компрессоре 10, смешивают с циркуляционным газом и подают в теплообменники 11 и 12, где он нагревают до 220-230 С. Далее нагретая газовая смесь поступает в колонну синтеза 13, температурный режим в которой регулируют с помощью холодных байпасов. Теплоту реакционной смеси используют в теплообменниках 11 и 12 для подогрева поступающего в колонну газа. Далее газовая смесь охлаждается в холодильнике-конденсаторе

14, сконденсировавшийся метанол-сырец отделяется в сепараторе 15 и поступает в сборник 16. Циркуляционный газ возвращают на синтез, продувочные и танковые газы передают на сжигание в трубчатую печь.

Вследствие снижения температуры синтеза при низком давлении процесс осуществляется в условиях, близких к равновесию, что позволяет увеличить производительность агрегата.

Конструкция и изготовление реакторов для проведения процесса при низком давлении проще благодаря более мягким условиям синтеза (рис. 2). При этом применяют реакторы как шахтные, так и трубчатые. В реакторах для синтеза при низком давлении особое внимание уделяют теплосъему, поскольку медьсодержащие катализаторы по сравнению с цинк-хромовыми значительно более чувствительны к колебаниям температуры. В шахтных реакторах температурный режим регулируют с помощью байпасов,

холодный газ вводят через специальные распределительные устройства.

В трубчатых реакторах катализатор находится в трубках, охлаждаемых кипящей водой. Температуру катализатора поддерживают постоянной по всей длине реактора с помощью регуляторов давления, причем перегревы катализатора практически исключены. Выгрузка отработанного катализатора протекает тоже достаточно просто - путем снятия колосниковых решеток. Диаметр реакторов достигает 6 м при длине 8-16 м.

1.7.3 Технологическая схема процесса

Технологическая схема производства метанола при низком давлении на цинк-медь-алюминиевом катализаторе из синтез-газа состава: H_2 - 67%, CO - 22%, CO_2 - 9% объемных, полученного конверсией метана, производительностью 400тыс. т в год состоит из следующих стадий [1]:

1. Очистка газа от сернистых соединений, сжатие в компрессоре до 5-9 МПа, охлаждение и удаление в сепараторе сконденсировавшейся влаги и

смешение с циркуляционным газом, сжатым предварительно до рабочего давления; очистка от пентакарбонила железа в адсорбере.

2. Подача газовой смеси, разделенной на два потока в колонну синтеза. Один поток подается в верхнюю часть реактора, а другой между слоями катализатора для отвода тепла и регулирования температуры. Затем потоки объединяются, охлаждаются, и в сепараторе от циркуляционного газа отделяется спиртовой конденсат.

3. Циркуляционный газ дожимается и возвращается на синтез.

4. Конденсат метанола-сырца дросселируется до давления близкого к атмосферному, и поступает на ректификацию. В ректификационных колоннах из него отгоняются диметиловый эфир и газы, тяжелокипящие высшие спирты. Все отогнанные примеси сжигаются. Полученный товарный метанол с выходом 95% имеет чистоту 99,95%.

1.8 Ректификация метанола - сырца

Продукт, получаемый в процессе синтеза (так называемый метанол – сырец), содержит кроме основного вещества – метанола, значительное количество примесей. Причем главными примесями метанола-сырца являются вода и диметиловый эфир. Состав же микропримесей, присутствующих в метаноле-сырце, очень сложный и до конца еще нерасшифрован. Хроматографическими и хромато-масс-спектрографическими исследованиями обнаружено свыше 50 органических кислородсодержащих соединений разных классов. Общее содержание микропримесей обычно меньше 1,0% (масс), и в основном – это спирты C₂-C₆.

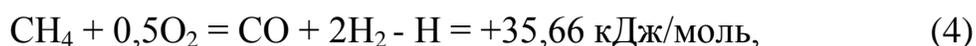
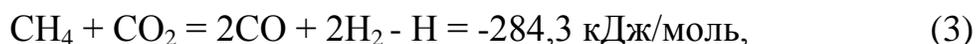
Однако, именно те примеси, содержание которых составляет сотые и тысячные доли процентов определяет количество метанола ректификата; главные из них – непредельные соединения, кетоны, карбонилы железа и соединения азота.

Присутствие в газе сероводорода способствуют появлению в метаноле-сырце органических соединений серы и карбониллов железа. Например содержание их в метаноле – сырце, полученным под давлением 30 МПа составляет 0,1-0,7 мг/л. Показатели, характеризующие наличие в этом метаноле-сырце, легкоокисляемых примесей : бромное число 0,006 г Br₂/100г и перманганатная проба 0-3 мин. Кроме того, в метаноле-сырце имеются амины 0,2-1,0 мг/л , и растворенные компоненты синтез- газа (H₂,CO,CO₂,N₂,CH₄)-около 0.045% (масс), а также примеси катализатора и механические примеси.[20]

1.9 Получение синтез-газа

Основной метод производства синтез-газа - каталитическая конверсия углеводородного сырья водяным паром при высоких температурах [13].

При каталитической конверсии метана могут протекать следующие реакции



Реакция (4) имеет место в случае подачи в систему кислорода.

Реакции (1) и (3) являются сильно эндотермическими, а (2) и (4) – экзотермическими. Все они обратимы и идут с увеличением объема. Следовательно, равновесие реакций (1)-(4) сдвигается вправо при понижении давления, а реакций (1) и (3) при повышении температуры. Практически в процессе конверсии метана удается достигнуть выходов, близких к равновесным.

Примерно до 1960 г.[28] каталитическую конверсию метана вели при давлениях, близких к атмосферному. В настоящее время ее ведут при давлении

2-3 МПа и выше, что экономически выгоднее. Повышение давления требует соответствующего повышения температуры. Так, при мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$, равном 4:1, и давлении 0,1 МПа равновесный состав газа (% (об.)) при температуре 600°C составляет:

CO_2 - 8,7; CO - 4,9; H_2 - 47,2; CH_4 - 2,1; H_2O - 37,9.

В тех же условиях при давлении 3 МПа близкий по составу газ может быть получен при температуре не ниже 800 °С:

CO_2 - 6; CO - 5,3; H_2 - 39,9; CH_4 - 4; H_2O - 44,6,

а при температуре 600°C содержание CO в газе составляет всего 0,5%, H_2 - 19,2%, а CH_4 - 12,8%.

Конверсию смесью водяного пара с диоксидом углерода обычно применяют с целью получения синтез-газа, предназначенного для производства метанола или процесса оксосинтеза. В этом случае требуется получить газ с отношением $\text{H}_2:\text{CO}$ от 2 до 3; в то же время, при конверсии одним водяным паром это отношение значительно больше, поэтому к исходной сырьевой смеси добавляют диоксид углерода, что позволяет варьировать соотношение $\text{H}_2:\text{CO}$ в широких пределах.

В качестве катализатора конверсии метана применяют никель, осажденный на $-\text{Al}_2\text{O}_3$. Отечественные катализаторы ГИАП-3 и ГИАП-5 представляют собой цилиндры размером 911 мм или кольца размером от 11117 до 20207 мм. Они содержат 525 % NiO и промоторы, в качестве которых используют $-\text{Al}_2\text{O}_3$, MgO , щелочные добавки[20].

Катализаторы конверсии метана легко отравляются сернистыми соединениями, которые при высоких температурах образуют сероводород. Последний дезактивирует никелевый катализатор вследствие реакции



Газ, направляемый на паровую конверсию, не должен содержать также ненасыщенных углеводородов, которые легко образуют кокс на поверхности

никелевого катализатора. Поэтому перед конверсией сырье очищают от сернистых и ненасыщенных соединений.

М.И.Темкин с соавторами показал[12], что процесс конверсии метана может быть описан механизмом, предполагающим образование промежуточного хемосорбированного радикала =СНОН. Если обозначить вакантное место на поверхности никеля буквой Z, полагая его двухвалентным, механизм описывается следующей системой уравнений:



$$(5) \qquad (6)$$



$$(7) \qquad (8)$$



$$(9) \qquad (10)$$

Суммарное стехиометрическое уравнение реакций (5)-(8) имеет вид уравнения (1), а сумма уравнений (9) и (10) – представляет собой уравнение (2). В связи с чем на основе системы уравнений (5)-(10) выведено кинетическое уравнение паровой конверсии метана:

$$r = \frac{k_{\text{pCH}_4\text{PH}_2\text{O}} \frac{P_{\text{H}_2^3}}{K}}{(P_{\text{H}_2\text{O}} + l_2 + P_{\text{H}_2^2} + l_3 + P_{\text{H}_2^3})} \times \left(1 + K_5 \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right)$$

здесь k_1 – константа скорости реакции; l_1, l_2, l_3 – константы, зависящие от температуры; p – парциальные давления газов; K, K_5 – константы равновесия.

Из приведенного уравнения видно, что повышение парциального давления водорода приводит к торможению процесса.

Каталитическую конверсию метана обычно проводят в интервале температур 800-900°C и при объемной скорости подачи метана 1000 ч⁻¹. Мольное соотношение H₂O:CH₄ можно варьировать в пределах 2:16:1, в зависимости от назначения получаемого синтез-газа. Так, при давлении 2 МПа и

температуре 860-870°C соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_4$ составляет 3,3:0,24: 1, что несколько отличается от соотношений, полученных на основе термодинамических расчетов. Необходимый для реакции водяной пар получают за счет регенерации тепла синтез-газа.

Каталитическую конверсию метана водяным паром осуществляют в обогреваемых реакторах – трубчатых печах с однорядными вертикальными экранами двухстороннего облучения. Трубы печи заполнены катализатором и объединены коллекторами, расположенными в верхней и нижней частях печи. Трубы изготовлены из жаростойкой стали.

Парокислородную конверсию метана проводят в вертикальных цилиндрических конверторах, изготовленных из углеродистой стали, футерованных огнеупорным кирпичом, выдерживающим температуру до 1500°C. Катализатор располагают на специальной решетке.

Для современных установок конверсии метана характерны следующие тенденции: 1) комбинирование установки конверсии метана или жидкого сырья с установкой синтеза метанола; 2) высокая степень регенерации тепла, что особенно удобно на установках, работающих под высоким давлением; 3) возможность работы одной и той же установки на различных видах сырья.

Процессу конверсии предшествует очистка сырья от сернистых соединений. Если исходное сырье содержит сероводород, сероуглерод, серооксиды углерода и алкилмеркаптаны, очистку можно осуществить методом хемосорбции активным оксидом цинка до высокой степени чистоты (на уровне чувствительности аналитических методов определения). При наличии в газе тиофенов, сульфидов, дисульфидов и других устойчивых сернистых соединений требуется предварительная гидроочистка [21].

Принципиальная технологическая схема установки паровой конверсии метана или более тяжелого сырья под давлением приведена на рисунке 1.9.1

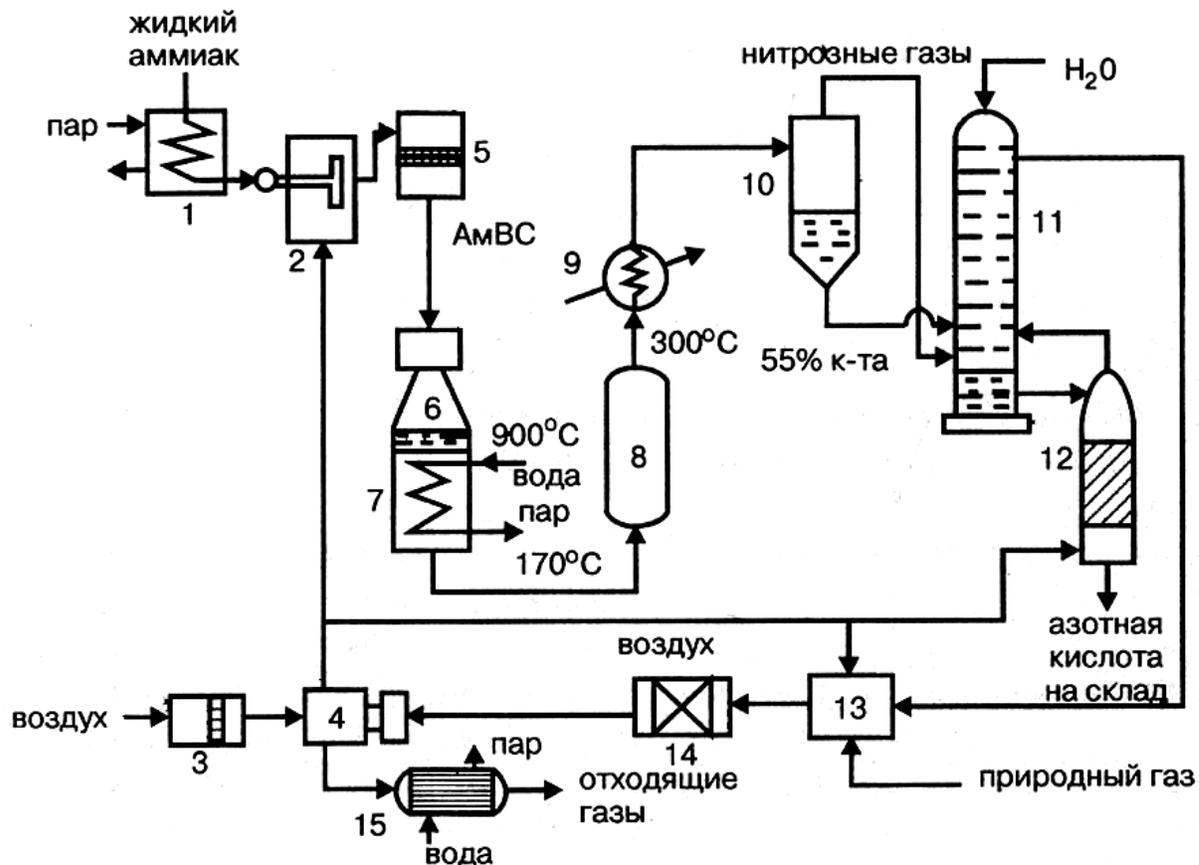


Рисунок 1.9.1- Принципиальная схема установки паровой конверсии метана или жидкого углеводородного сырья: 1 - компрессор; 2 - реактор гидрирования сернистых соединений; 3 - реактор очистки от сероводорода; 4 - печь конверсии; 5, 7 - котлы-утилизаторы; 6 - кипятильники отделения ректификации метанола-сырца; 8 - подогреватель питательной воды; 9 - очистка от CO_2 реактор обессеривания 3.

Природный газ компрессируется компрессором 1 до давления 3 МПа, затем смешивается с азотоводородной смесью и подается в огневой подогреватель 2, где подогревается реакционная смесь от 130-140 °С до 370-400°С. Затем нагретый газ направляется на очистку от сернистых соединений в реактор 3, где проходит процесс гидрирования сероорганических соединений до сероводорода. И отправляется в адсорбер 4, где сероводород поглощается

сорбентом ZnO. После этого углеводородное сырье смешивается с водяным паром и подогревается в конвекционной секции трубчатой печи 12 до 500-550°C, после чего поступает в радиантные трубы печи конверсии, заполненные никелевым катализатором. Температура на выходе из радиантных труб составит 850-880°C. Дымовые газы из радиантной камеры печи поступают в камеру конвекции, где подогревается сырьевая смесь. Затем их тепло используется для перегрева водяного пара высокого давления и нагрева жидких потоков блока синтеза метанола. В дымоходе нагревается сырье и воздух, поступающие к горелкам, а дымовые газы отсасываются дымососом 5 и выбрасываются в дымовую трубу.

Синтез – газ из печи проходит в котлы – утилизаторы (14,16), где генерируется водяной пар высокого и низкого давления.

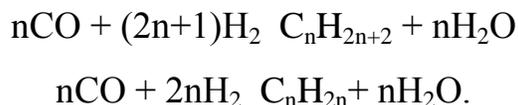
После этого тепло синтез – газа используется для обогрева питательной воды в котлах-утилизаторах, а он сам направляется в блок синтеза метанола.

1.10 Общие положения процесса гидрирования синтез-газа

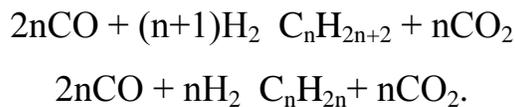
Каталитическое гидрирование синтез-газа имеет широкое промышленное применение. Как уже сказано выше, впервые процесс осуществил Сабатье, синтезировавший метан CH₄ на никелевом катализаторе [12], и, параллельно с ним, Орлов, получивший этилен на железопалладиевом катализаторе, нанесенном на кокс.

С термодинамической точки зрения из CO и H₂ возможно образование углеводородов любой молекулярной массы, типа и строения.

Так, синтез алканов и алкенов из CO и H₂ на кобальтовых катализаторах в общем виде может быть представлен уравнениями реакций:



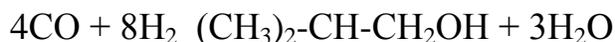
Продукты гидрирования, осуществляющегося на железном катализаторе будут несколько отличаться:



Углекислый газ в данном случае образуется в ходе реакции взаимодействия монооксида углерода с парами воды:



Фишером и Тропшем было показано[7], что при катализе оксидами некоторых металлов получается смесь углеводородов и кислородсодержащих соединений, в том числе метанола; добавление же щелочей ведет к образованию высших спиртов, среди которых преимущественно образуется изобутанол:

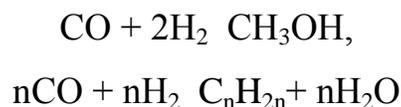


Представленные в литературе экспериментальные данные свидетельствуют о том, что взаимодействие оксида углерода и водорода протекает в различных направлениях в зависимости от применяемых катализаторов и условий проведения реакции. Так, на никелевых катализаторах при 0,1 МПа и 160-200С образуются алканы и алкены с числом углеродных атомов более 2, а выше 200С - в основном метан. На кобальтовых катализаторах при 0,1-1 МПа и температуре 170-200С получают алканы и алкены, причем преимущественно линейного строения. На железных катализаторах при 2-3 МПа и 200 -250°С образуются смеси алканов и алкенов в преимущественно разветвленного строения, а также кислородсодержащие соединения. На рутениевых катализаторах при высоких давлениях (50-150 МПа) и температуре 100-120°С в качестве продуктов образуются высокомолекулярные парафины (с молекулярной массой до $2 \cdot 10^5$ и более).

В рамках настоящей курсовой работы рассмотрим стадии гидрирования синтез-газа на примере получения метанола, что обосновано широким распространением и изученностью процесса, а также значимостью этого

вещества как самостоятельного продукта, так и при использовании его в самых разнообразных органических синтезах в качестве сырья [7].

Реакции гидрирования синтез-газа протекают в основном с образованием метанола и углеводородов различного состава:



Рассмотрим процесс гидрирования в том случае, когда целевым продуктом является метанол.

В соответствии с доказанным механизмом гидрирования синтез-газа на оксидных катализаторах (медь-цинк-алюминиевом и цинк-хромовом) метанол образуется из диоксида углерода, присутствующего в исходном газе или образующегося при конверсии оксида углерода водяным паром, что отражается схемой:



При этом образование всех других веществ – побочных продуктов – нежелательно. Для того, чтобы осуществить реакцию с максимально высоким выходом метанола необходимо правильно подобрать условия реакции с этой целью рассмотрим термодинамические и кинетические характеристики процесса.

2.3 Контроль производства

Качество природного газа при химической переработке определяется условиями постоянства его состава, отсутствием жидкой фазы и механических примесей, ограничением содержания тяжелых углеводородов и соединений серы.

Контроль качества природного газа производится для определения товарных и технологических характеристик, определяющих условия наиболее эффективного транспорта и подачи газа потребителям.

Наименование продукта	Периодичность обора проб	Контролируемый объект (позиция аппарата)	ГОСТ или ТУ на анализируемый продукт	Метод анализа
Окись глерода	Непрерывно	На входе колонны синтеза	ГОСТ 17.2.2.03-87	Газоанализатор
Двуокись углерода	Непрерывно		ГОСТ 8050-85	Газоанализатор
Водород	Непрерывно		ГОСТ Р 51673-2000	Газоанализатор
Метан	Ежечасно		ГОСТ 31371.7-2008	Газоанализатор
Метанол	Непрерывно	На выходе колонны синтеза	ГОСТ 2222-95	Газоанализатор
Окись углерода	Ежечасно		ГОСТ 17.2.203-87	Газоанализатор
Двуокись углерода	Ежечасно		ГОСТ 8050-85	Газоанализатор
Водород	Ежечасно		ГОСТ Р 51673-2000	Газоанализатор

Контроль качества природных газов [32] производится периодически или непрерывными измерениями и обычно включает определение следующих показателей.

Контроль качества природного газа производится для определения товарных и технологических характеристик, определяющих условия наиболее эффективного транспорта и подачи газа потребителям.

Контроль качества природных газов производится периодически или непрерывными измерениями и обычно включает определение следующих показателей.

В качестве природного газа допускается использовать: газ высокого давления из газовых и газоконденсатных скважин; газ из газлифтной системы добычи нефти; газ из газовоздухораспределительных батарей компрессорных станций.

В оценке качества природного газа, поставляемого потребителям, содержание органических соединений серы является показателем, имеющее важное значение. Для оценки качества природного газа, транспортируемого по магистральным газопроводам и подаваемого потребителям, используют следующие показатели.

5.3 Описание технологической схемы

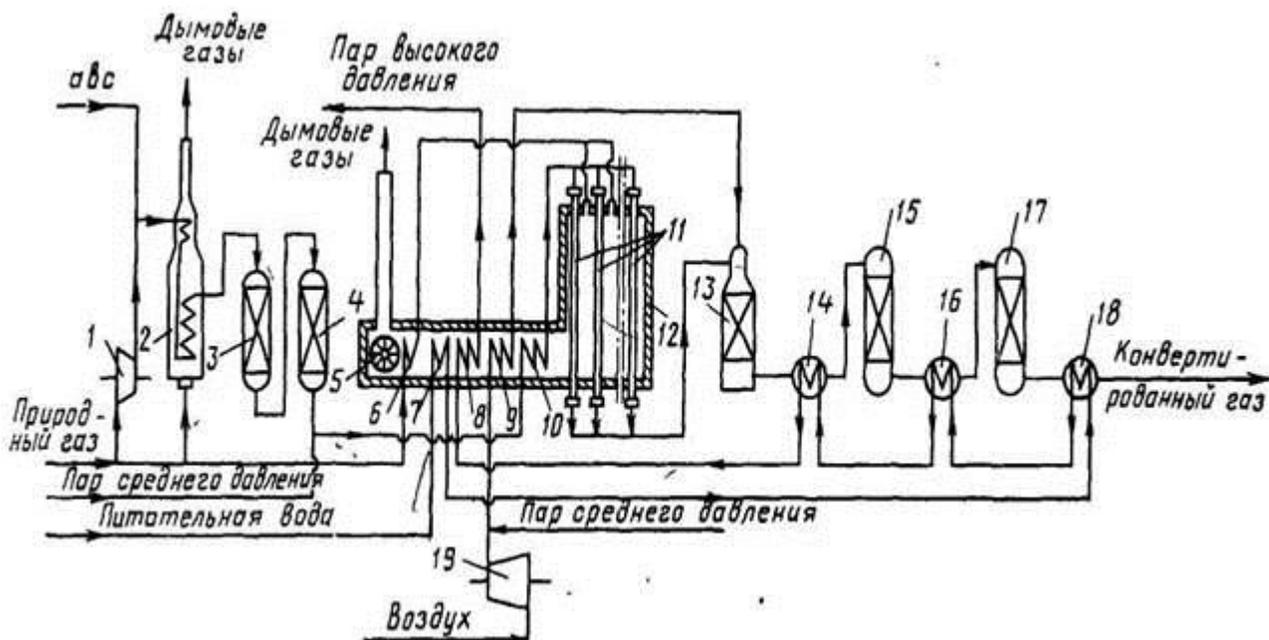


Рисунок 5.3.1- Технологическая схема двухступенчатой конверсии природного газа:

1 – компрессор природного газа; 2 – огневой подогреватель; 3 – реактор гидрирования сернистых соединений; 4 – адсорбер; 5 – дымосос; 6, 7, 9, 10 – подогреватели природного газа, питательной воды, паровоздушной и парогазовой смесей соответственно; 8– пароперегреватель, 11 – реакционные трубы; 12– трубчатая печь (конвертор метана первой ступени); 13 – шахтный конвертор метана второй ступени; 14, 16 – паровые котлы. 15, 17 – конверторы оксида углерода первой и второй ступеней; 18 – теплообменник (холодильник газа); 19 – компрессор воздуха

Природный газ компрессируется компрессором 1 до давления 3 МПа, затем смешивается с азотоводородной смесью и подается в огневой подогреватель 2, где подогревается реакционная смесь от 130-140 °С до 370-400°С. Затем нагретый газ направляется на очистку от сернистых соединений в

реактор 3, где проходит процесс гидрирования сероорганических соединений до сероводорода. И отправляется в адсорбер 4, где сероводород поглощается сорбентом ZnO. После этого углеводородное сырье смешивается с водяным паром и подогревается в конвекционной секции трубчатой печи 12 до 500-550°C, после чего поступает в радиантные трубы печи конверсии, заполненные никелевым катализатором. Температура на выходе из радиантных труб составит 850-880°C. Дымовые газы из радиантной камеры печи поступают в камеру конвекции, где подогревается сырьевая смесь. Затем их тепло используется для перегрева водяного пара высокого давления и нагрева жидких потоков блока синтеза метанола. В дымоходе нагревается сырье и воздух, поступающие к горелкам, а дымовые газы отсасываются дымососом 5 и выбрасываются в дымовую трубу.

Синтез – газ из печи проходит в котлы – утилизаторы (14,16), где генерируется водяной пар высокого и низкого давления.

После этого тепло синтез – газа используется для обогрева питательной воды в котлах-утилизаторах, а он сам направляется в блок синтеза метанола.

[1].

Для равномерного распределения скоростей потока по сечению сепаратора расстояние между входным и выходным штуцерами должно быть не меньше:

$$H = H_0 + D/2 = 600 + 600/2 = 900 \text{ мм.}$$

6. Экономическая эффективность проекта

Введение

Научно-исследовательская работа – это работа научного характера, связанная с научным поиском, проведением исследования с целью получения научных обобщений, изыскания принципов и путей создания (моделирования) продукции.

Для того, чтобы затраты на научные исследования давали отдачу, требуется при планировании, организации и проведении научно-исследовательских работ (НИР) обеспечить максимальную их эффективность и быстрейшее использование полученных результатов.

Поэтому, при планировании НИР особое внимание уделяется повышению качественных показателей работы, сокращению затрат и повышению производительности труда.

Научные исследования, в зависимости от задач, поставленных перед ними, делят на следующие виды:

- Фундаментальные;
- Поисковые;
- Прикладные.

В общем виде фундаментальные исследования можно представить как органический синтез суммы предшествующих знаний, относящихся к материальному миру, или углубленного решения определенных научных проблем, направленных на выявление новых явлений, свойств и закономерностей, выдвинутых на основе логики развития конкретного направления науки, теоретических и экспериментальных работ .

Целью данного раздела дипломной работы является решение вопросов, связанных с планированием НИР.

Целью планирования НИР является обеспечение рационального ведения научно-исследовательской работы, ее четкой организации и правильной расстановки кадров.

Любая научно-исследовательская работа может быть разделена на три этапа:

1. подготовительный;
2. экспериментальный;
3. заключительный.

Каждый этап связан с определенными трудовыми затратами на его выполнение. Уровень трудовых затрат определяет трудоемкость НИР.

6.1 Этапы работы

Этап – часть работы, имеющая самостоятельное значение и характеризующаяся определенной законченностью.

Для того чтобы работа была проведена в кратчайший срок и с наибольшей эффективностью, нужно заранее продумать эту систему мероприятий

- Подготовительный этап. На этом этапе выполняется сбор и изучение литературных данных, составление литературного обзора.
- Экспериментальный этап. Этот этап обуславливает подготовку рабочего места, проведение цикла экспериментов и их обработку.
- Обобщение и оценка результатов. На этом этапе проводится обсуждение результатов и делается вывод о проделанной работе.
- Заключительный этап. Выполнение графической части, оформление пояснительной записки .

Таблица 6.1. 1 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ п а б	Содержание работы	Должность исполнителя
Разработка ТЗ на НИР	1	Составление и утверждение технического задания на НИР	Руководитель темы
Проведение НИР			
Выбор направления исследований	2	Подбор и изучение материалов по теме	Бакалавр
	3	Проведение патентных исследований	Бакалавр
	4	Выбор направления исследований	Руководитель, Бакалавр
	5	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, Бакалавр
Теоретические и экспериментальные исследования	6	Проведение теоретических обоснований	Бакалавр
	7	Изучение технологической схемы УПН	Бакалавр
	8	Составление базы данных	Бакалавр
	9	Построение математической модели	Руководитель
Обобщение и оценка результатов	10	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель, Бакалавр

6.2 Определение трудоемкости выполнения НИОКР

Трудоемкость выполнения НИОКР оценивается экспериментальным путем в человеко-днях и носит вероятный характер, т.е. зависит от множества

Проведение ОКР			
Оформление отчета по НИР	1	Разработка принципиальной схемы	Бакалавр
	1		
	1	Построение графиков	Бакалавр
	2		
	1	Обработка результатов	Бакалавр
	3		
1	Обсуждение результатов	Руководитель, Бакалавр	
4			
1	Составление пояснительной записки	Бакалавр	
5			

трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости работ $t_{ож}$ используются следующая формула:

$$t_{ож_i} = \frac{3 \cdot t_{min_i} + 2 \cdot t_{max_i}}{5}, \text{ чел. - дн.} \quad (1)$$

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

t_{min_i} – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы. чел.-дн.;

t_{max_i} – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы. чел.-дн.;

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями. Такое вычисление необходимо для обоснованного расчета заработной платы, так как удельный вес зарплаты общей сметной стоимости научных исследований составляет около 65%.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{Ч_i}, \text{ раб. дн.} \quad (2)$$

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

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

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

6.2.1 Разработка календарного плана работ

Для формирования календарных планов используется несколько методов, различающихся требованиями к объему исходной информации и возможностями оптимизации отдельных параметров плана и проекта в целом.

При составлении календарного плана важное значение придается логической последовательности выполнения отдельных операций и получения результатов, определяемой, как правило, принятой технологией работ.

Наглядно календарный план можно представить в виде линейных диаграмм, или графиков Ганта (названных по имени Генри Ганта, который впервые использовал их).

Для построения календарного плана-графика используется формула:

$$T_{кi} = T_{pi} \cdot k, \text{ кал.дни.} \quad (3)$$

где: $T_{кi}$ – продолжительность выполнения одной работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность одной работы в рабочих днях;

k – коэффициент календарности, предназначен для перевода рабочего времени в календарное.

$$k = \frac{T_{кг}}{T_{кг} - T_{вд} - T_{пд}}, \quad (4)$$

где: $T_{кг}$ – количество календарных дней в году, 365 дней;

$T_{вд}$ – количество выходных дней в году, 102 дня;

$T_{пд}$ – количество праздничных дней в году, 16 дней.

Таблица 6.2.1.1 – Временные показатели проведения НИОКР

№ раб.	t_{\min} , чел.-дн.	t_{\max} , чел.-дн.	$t_{\text{ож}}$, чел.-дн.	Исполнители	T_p , раб.дн.	T_k , кал.дн
1	2	4	2,8	Руководитель	2,8	4
2	15	20	17	Бакалавр	17	26
3	3	6	4,2	Бакалавр	4,2	6
4	2	4	2,8	Рук-ль, бакал.	1,4	2
5	2	4	2,8	Рук-ль, бакал.	1,4	2
6	10	14	11,6	Бакалавр	11,6	17
7	2	4	2,8	Бакалавр	2,8	4
8	4	6	4,8	Бакалавр	4,8	7
9	3	6	4,2	Руководитель	4,2	6
10	6	8	6,8	Рук-ль, бакал.	3,4	5
11	2	4	2,8	Бакалавр	2,8	4
12	2	4	2,8	Бакалавр	2,8	4
13	6	8	6,8	Бакалавр	6,8	10
14	2	4	2,8	Рук-ль, бакал.	1,4	2
15	12	17	14	Бакалавр	14	21
Итого			89		81,4	120

Календарный план – график в виде диаграммы Ганта

Диаграмма Ганта – это один из наиболее удобных и популярных способов графического представления времени выполнения задач. Диаграмма Ганта является наглядным и удобным инструментом для управления проектом. Представляет собой горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. График строится с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени дипломирования. Работы на графике следует выделять различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу.

Таблица 6.2.1. 2 – Календарный план – график проведения НИОКР

№ ра- бот	Вид работ	Испол- нител и	Т _к , кал.дн	Продолжительность выполнения работ										
				март			апрель			май				
				1	2	3	1	2	3	1	2	3		
1	Составление и утверждение технического задания на НИР	Рук-ль.	4											
2	Подбор и изучение материалов по теме	Бакалавр	26											
3	Проведение патентных исследований	Бакалавр	6											

Продолжение Таблицы 6.2.1.2 – Календарный план – график проведения НИОКР

	Выбор направления исследований	Рук-ль, бакал.	2											
	Календарное планирование работ по теме	Рук-ль, бакал.	2											
	Проведение теоретических обоснований	Бакалавр	17											
	Изучение технологической схемы УПН	Бакалавр	4											
	Составление базы данных	Бакалавр	7											
	Построение математической модели	Рук-ль.	6											
0	Оценка эффективности полученных результатов	Рук-ль, бакал.	5											
1	Разработка принципиальной схемы	Бакалавр	4											
2	Построение графиков	Бакалавр	4											
3	Обработка результатов	Бакалавр	10											
	Обсуждение результатов	Рук-ль,	2											

4		бакал.											
5	Составление пояснительной записки	Бакалавр	21										

Расчет эффективного фонда рабочего времени

Эффективный фонд рабочего времени одного работающего рассчитывается по формуле:

$$T_{эф} = T_{кал} - T_{пот}, \quad (5)$$

где: $T_{эф}$ – эффективный фонд рабочего времени, дней;

$T_{кал}$ – число дней, отведенных на выполнение НИР;

$T_{пот}$ – потери рабочего времени, дней.

6.3 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.

Мы рассматривали конкурентов в анализе (ОАО «ТАТНЕФТЕХИМИНВЕСТ-ХОЛДИНГ», ОАО "Газпром Нефтехим Салават".)

Таблица 6.3.1 - Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Повышение производительности труда пользователя	0,07	5	3	2	0,35	0,14	0,21
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,2	5	1	4	1,0	0,8	0,20
3. Надежность	0,1	5	4	4	0,5	0,4	0,4

Продолжение Таблицы 6.3.1 - Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

4. Простота эксплуатации	0,07	5	4	5	0,35	0,35	0,28
5. Качество интеллектуального интерфейса	0,07	5	5	5	0,35	0,35	0,35

Таблица 6.3.2 - Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок), часть 2

Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,07	5	3	3	0,35	0,21	0,21
2. Уровень проникновения на рынок	0,06	4	5	4	0,24	0,24	0,3
3. Цена	0,08	5	4	4	0,4	0,36	0,36
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,08	4	5	5	0,4	0,4	0,4
5. Послепродажное обслуживание	0,07	5	3	2	0,35	0,14	0,21
6. Финансирование научной разработки	0,03	4	4	5	0,12	0,15	0,12
7. Срок выхода на рынок	0,05	5	3	3	0,25	0,15	0,15
8. Наличие сертификации разработки	0,05	4	5	2	0,2	0,1	0,25
Итого	1	62	49	48	4,86	3,79	3,46

Вывод: при оценочной карты для сравнения конкурентных технических решений (разработок), были выявлены технический критерий оценки ресурсоэффективности и экономические критерии оценки

эффективности. В итоге сумма конкурентоспособности $K_{\phi}=4,86$; $K_1=3,46$; $K_2=3,79$.

6.4 Определение плановой себестоимости НИОКР

6.4.1 Состав затрат, включаемых в себестоимость НИОКР

Смета затрат на выполнение работы составляется с целью определения стоимости проделанной работы. В химической промышленности затраты на работу рассчитываются по статьям калькуляции, которые включают две группы затрат:

- Прямые затраты – затраты на сырье, основные материалы, энергетические затраты и заработная плата исполнителей;
- Накладные расходы – затраты, на содержание аппарата управления, общехозяйственных и общественных служб.

Затраты на материалы.

Стоимость материалов формируется исходя из цены их приобретения и платы за транспортировку, осуществляемую сторонними организациями.

Расчет затрат на материалы производится по форме таблицы .

Таблица 6.4.1.1. - Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., с НДС, руб.	Затраты на материалы, (З _м), руб.
Бумага	листов	600	0,6	432
Чернила для принтера	мл	150	4	720
Тетрадь	шт.	1	15	18
Ручка	шт.	2	10	24
Карандаш	шт.	2	7	16,8
Итого				1210,8

Затраты на оборудование

Все расчеты по приобретению спецоборудования, включая 15% на затраты по доставке и монтажу, отображены в таблице 6.4.1.2

Таблица 6.4.1.2 – Расчет затрат на оборудование для научных работ

Наименование оборудования	Кол-во	Стоимость с НДС, руб.
Компьютер, в т.ч	1	37920
Системный блок	1	26290
Монитор	1	9690
Манипулятор-мышь	1	590
Клавиатура	1	690
Сетевой фильтр	1	230
Принтер	1	3990
ИТОГО		41480

Затраты на оплату труда работников, непосредственно занятых выполнением НИОКР

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

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (7)$$

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

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата

Основная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}, \quad (8)$$

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

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

работником, раб.дн. (табл. 5);

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

Средняя заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (9)$$

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

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

– при отпуске в 24 раб.дня $M = 11,2$ месяца, 5 – дневная неделя;

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

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно технического персонала (в рабочих днях).

Таблица 6.4.1.3 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней:		
- выходные дни	51	102
- праздничные дни	16	16
Потери рабочего времени:		
- отпуск	48	24
- невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	250	223

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{тс}} (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (10)$$

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

k_p – районный коэффициент, равный 1,3.

Таблица 6.4.1.4 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	$Z_{тс}$, руб.	k_p	Z_m , руб	$Z_{дн}$, руб.	$T_{раб}$, раб.дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	14584,32	1,3	18959,62	788,72	14,6	11515,31
Бакалавр	6976,22	1,3	9069,09	455,49	74,4	33888,29
Итого $Z_{осн}$						45403,60

Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$C_{сн} = k_{сн} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}), \quad (12)$$

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

На 2014 г. в соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30%. На основании пункта 1 ст.58 закона №212-ФЗ для учреждений осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2014 году водится пониженная ставка – 27,1%1. Статья включает в себя отчисления за уплату социально налога по установленным государством нормам, которые составляют 30%

Руководитель $C_{сн}=0,271 \times 11515,31=3120,65$ руб.

Бакалавр $C_{сн}=0,271 \times 33888,29=9183,73$ руб.

Накладные расходы

В данную статью входят расходы на содержание аппарата управления и общехозяйственных служб, которые в равной степени относятся ко всем выполняемым НИОКР. По этой статье учитываются оплата труда административно-управленческого персонала, содержание зданий, оргтехники и хозяйинвентаря, амортизация имущества, расходы по охране труда и подготовке кадров.

Накладные расходы в ТПУ составляют 16% от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы .

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad [14]$$

где $k_{\text{накл}}$ - коэффициент накладных расходов.

$$C_{\text{накл}} = 0,16 \times 45403,60 = 7264,58 \text{ руб.}$$

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составим калькуляцию плановой себестоимости НИОК

Таблица 6.4.1.5- Калькуляцию плановой себестоимости НИОКР

№ п/п	Наименование статей затрат	Сумма, руб.
1	Материалы	1210,80
2	Оборудование	41480,00
2	Затраты на оплату труда работников, непосредственно занятых созданием НИОКР	45403,60
3	Страховые взносы	12304,38
5	Накладные расходы	7264,58
Итого себестоимость НИР		107654,58