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

Институт природных ресурсов
Направление подготовки 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
Кафедра химической технологии топлива

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование каталитической активности ультрадисперсных порошков в синтезе жидких углеводородов из CO и H_2

УДК 66.097:621.762.2:665.652.7

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ41	Полонская Марина Сергеевна		

Руководитель

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

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Криницына З.В.	к.т.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Чулков Н.А.	к.т.н., доцент		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ХТТ	Юрьев Е.М.	к.т.н.		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результаты образовательной деятельности
Р1	Применять глубокие, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в области энерго- и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии в профессиональной деятельности.
Р2	Ставить и решать инновационные задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии с учетом минимизации антропогенного воздействия на окружающую среду.
Р3	Разрабатывать новые технологические процессы на основе математического моделирования, проектировать и использовать энерго-и ресурсосберегающее оборудование химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
Р4	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области разработки и оптимизации технологических процессов и систем с позиций энерго- и ресурсосбережения.
Р5	Внедрять и эксплуатировать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.
Р6	Демонстрировать глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов инновационной профессиональной деятельности.
Р7	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.
Р8	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.
Р9	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт *природных ресурсов*
Направление подготовки (специальность) *18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии, специализация Процессы и аппараты химической технологии*
Кафедра *Химической технологии топлива и химической кибернетики*

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой
_____ _______ ____________
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

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

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ41	*Полонская Марина Сергеевна*

Тема работы:

Исследование каталитической активности ультрадисперсных порошков в синтезе жидких углеводородов из CO и H_2	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	от 29.02.2016 г. №1632/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	23 мая 2016 г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе *(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).*	Электровзрывные катализаторы на основе железа для синтеза углеводородного сырья из (CO + H_2), полученные в атмосфере различных газов (CO, CO_2, N_2), электровзрывные катализаторы на основе кобальта и вольфрама: • исследование каталитической активности образцов катализатора в различных технологических условиях; • Определение общей степени конверсии монооксида углерода. • качественный и количественный анализ полученных жидких продуктов синтеза методом хроматографии

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов *(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).*	Аналитический обзор по использованию нетрадиционных катализаторов (электровзрывных, плазмохимических) в синтезе углеводородного сырья. Обзор реализованных в промышленности технологий синтеза углеводородов из CO и H_2.
Перечень графического материала *(с точным указанием обязательных чертежей)*	Конструкции реакторных устройств, реализованных в промышленности

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы *(с указанием разделов)*	
Раздел	**Консультант**
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	**Криницына Зоя Васильевна, Кафедра менеджмента, доцент, к.т.н.**
Социальная ответственность	**Чулков Николай Александрович, Кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности, доцент, к.т.н.**
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент. каф. ХТТ и ХК	*Попок Е.В.*	к.т.н.		*14.03.16 г.*

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ41	*Полонская М.С.*		*14.03.16 г.*

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 112 с., 10 рис., 32 табл., 45 источников, 1 приложение.

Ключевые слова: СИНТЕЗ ФИШЕРА-ТРОПША, КАТАЛИЗАТОР, СИНТЕТИЧЕСКОЕ СМАЗОЧНОЕ МАСЛО, СИНТЕТИЧЕСКОЕ ТОПЛИВО, GTL-ТЕХНОЛОГИЯ, СИНТЕЗ-ГАЗ, РЕАКТОР, УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ ПОРОШОК, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ.

Объектом исследования являются ультрадисперные порошки металлов, полученные методом электрического взрыва проводника.

Цель работы – исследование каталитической активности ультрадисперсных порошков в синтезе жидких углеводородов из CO и H_2, определение степени конверсии монооксида углерода и анализ жидких продуктов синтеза.

В процессе исследования проводились испытания на лабораторной каталитической установке, работающей при повышенном давлении, с использованием железного катализатора. Ультрадисперсный порошок был получен методом электрического взрыва проводника.

В результате исследования показана высокая каталитическая активность УДП железа, полученного методом электрического взрыва проводника в GTL процессах.

Степень внедрения: на стадии лабораторных исследований

В будущем планируется проведение полных исследований полученных образцов катализатора в широком интервале технологических условий.

Оглавление

Введение

В настоящие время сжигание попутных нефтяных газов месторождений является одной из наиболее острых и актуальных проблем нашей страны. Ежегодно в России на факельных установках сжигаются миллиарды кубометров попутного нефтяного газа (ПНГ). При сжигании ПНГ в атмосферу выделяется большое количество загрязняющих веществ, что значительно ухудшает экологическую обстановку как в регионе нефтедобычи, так и в стране в целом. Попутный нефтяной газ также является ценным химическим сырьем и энергоресурсом, поэтому его нерациональное использование ведет к необоснованным экономическим потерям. Перед нефтяными компаниями возникает необходимость в эффективном использовании ПНГ. Одним из путей при решении проблемы утилизации попутного нефтяного газа является применение GTL (gas to liquid) – технологии по переводу газа в жидкое состояние, в частности синтез Фишера-Тропша.

Исчерпывающие использование ископаемого топлива является одной из главных причин глобального потепления, приводящего к изменению климата. Во всем мире потребление энергии в транспортном секторе занимает второе место в промышленном секторе. Текущее использование ископаемого топлива в различных секторах по-прежнему угрожает экологической стабильности во всем мире. Альтернативные источники энергии необходимы из-за ограниченных запасов ископаемого топлива и его негативного воздействия на окружающую среду при использовании. Выбросы при сжигании ископаемого топлива для выработки тепла, электроэнергии и транспортировки являются главными источниками парниковых газов в атмосфере.

В настоящее время синтез Фишера-Тропша (ФТ) является одним из возможных путей получения высококачественных не содержащих серу моторных топлив из природного газа, а также как к одному из методов утилизации ПНГ месторождений удаленных от газотранспортных сетей и газоперерабатывающих заводов. Данный процесс также можно рассматривать как один из возможных путей переработки угля и биомассы. При использовании в двигателях внутреннего сгорания топлива, полученные в результате проведения процесса ФТ, демонстрируют более низкие уровни выбросов по сравнению с бензином и дизельным топливом, полученными при переработке традиционной нефти. Это можно объяснить тем, что топливо ФТ содержит небольшое количество ароматических соединений, не содержит серы и азотсодержащих соединений.

Текущая глобальная энергетическая обстановка и аспект ухудшения состояния окружающей среды мотивируют к поиску альтернативных способов получения жидких топлив высоких экологических стандартов.

Применительно для российской нефтедобывающей промышленности синтез Фишера-Тропша может послужить вариантом утилизации попутного нефтяного газа, который по настоящее время сжигается на факельных установках. На данный момент российские институты и компании находятся на этапе разработки опытных и стендовых установок, а также активных катализаторов для получения синтетических углеводородов методом ФТ.

Целью данной выпускной квалификационной работы являлось изучение каталитической активности ультрадисперсных порошков в синтезе жидких углеводородов из CO и H_2.

1 Обзор литературы

1.1 Синтез Фишера-Тропша в современной промышленности

После изобретения процесса германскими исследователями Францем Фишером и Гансом Тропшом, работавшими в Институте кайзера Вильгельма в 1920-е, было сделано множество усовершенствований и исправлений, и название «Фишер-Тропш» сейчас применяется к большому количеству сходных процессов.

Процесс был изобретён в бедной нефтью, но богатой углём Германии в 1920-е для производства жидкого топлива. Он использовался Японией и Германией во время Второй мировой войны для производства альтернативного топлива. Годовое производство синтетического топлива в Германии достигло более 124 000 баррелей в день ~ 6,5 миллионов тонн в 1944 году [1].

Открытие обширных месторождений нефти в Аравии, Северном море, Нигерии, Аляске резко снизило интерес к синтезу ФТ. Почти все существующие заводы были закрыты, единственное крупное производство сохранилось в ЮАР. Активность в этой области возобновилась к 1990-м годам.

В 1990 г компания Exxon запустила опытную установку на 8 тыс. т/г с Co-содержащим катализатором. В 1992 г южноафриканская компания Mossgas построила завод мощностью 900 тыс. т/г. В отличие от технологии Sasol, в качестве сырья здесь использовался природный газ с шельфового месторождения. В 1993 году компания Shell запустила завод в Бинтулу (Малайзия) мощностью 500 тыс. т/г, используя Co-Zr катализатор и оригинальную технологию «средних дистиллятов». Сырьём служит синтез-газ, получаемый парциальным окислением местного природного газа. В настоящее время Shell строит завод по той же технологии, но на порядок большей мощности в Катаре. Свои проекты в области синтеза ФТ разной степени проработки имеют также компании Chevron, Conoco, BP, Statoil, Rentech, Syntroleum и другие [2].

1.1.1 Синтез продуктов компании Shell

Один из видов процесса синтеза Фишера-Тропша является синтез продуктов средней фракции, который направлен на синтез продуктов средней фракции (керосин, газойль), а не на получение бензина. Не смотря на то, что этот процесс известен уже 50 лет, коммерческое применение он нашел только в 1993 году на заводе в городе Бинтулу в Малайзии (мощность 14700 баррелей в день). Данный процесс можно разделить на три стадии: производство синтез-газа с соотношением H_2 и CO равным 2:1; конверсия синтез-газа до высокомолекулярных углеводородов, с помощью синтеза Фишера-Тропша и применением катализаторов, обладающих высокой каталитической активностью; гидрокрегинга и гидроизомеризации для максимизации содержания продуктов средней фракции.

Компания Shell активно ищет пути внедрения данной технологии по всему миру, включая Австралию и Алжир. Один из последних проектов является гигантское производство в Катаре мощностью 140 тыс. барр/день, где первая линия мощностью 70 тыс. барр/день была запущена уже в 2009 г [3].

1.1.2 Производство компаний Sasol и Chevron

Компания Sasol производит синтетическое топливо по методу Фишера-Тропша конверсией газифицированного угля с 1955 г. Для конверсии природного газа компания Mossgas лицензировала эти процессы в 1991 г. В этом высокотемпературном процессе, известном как усовершенствованный синтез компании Sasol, используются катализаторы на основе оксида железа с подвижным слоем. Этот синтез применяется для выделения бензиновых фракций и фракций легких олефинов. Однако позже компания сконцентрировала свое внимание на низкотемпературном процессе, известном как процесс суспензионной дистилляции (Sasol Slurry Phase Distillate – SSPD). В данном процессе применяется окисление синтез-газа при использовании суспензии воска в воде в качестве катализатора, где и происходит реакция Фишера-Тропша. Технология компании Sasol, основанная на ранних разработках, где применялся трубчатый реактор с неподвижным слоем, позволяла получать продукты с большим содержанием олефинов.

Начиная с 1999 г., компания Sasol объединила свои усилия с компанией Chevron Tehaco с целью коммерциализации GTL-технологии. Компания Chevron разработала процесс изокрекинга для выделения нафты из сырой нефти методом каталитического расщепления.

Sasol–Chevron, имея две строящиеся установки мощностью по 34 тыс. барр/день в Катаре и Нигерии, была пионером в разработках нового поколения GTL-производств [3].

1.1.3 Конверсия компании Exxon Mobil

Компания Exxon разработала процесс Фишера-Тропша для получения синтез-газа из природного газа для коммерческого применения. Для снижения издержек компания разработала систему катализаторов высокой активности и селективности, а так же спроектировала собственный суспензионный реактор. Exxon также осуществляет процесс синтез в 3 основные стадии: с использованием частичного каталитического окисления происходит генерация синтез-газа в подвижной основе катализатора, далее суспензионная фаза синтеза Фишера-Тропша и затем, путем гидроизомеризации, улучшение синтез-газа в неподвижном слое катализатора. Данный процесс применим для получения ряда важный химических продуктов.

Совсем недавно, компания разработала новый химический метод синтеза дизельного топлива из природного газа, основанный на процессе Фишера-Тропша. Компания предъявила более жесткие требования к катализаторам и улучшила технологии выделения кислорода, таким образом, снизила переменные издержки процесса. В данный момент компания активно продвигает этот процесс по всему миру.

Снова исходной точкой был выбран Катар, где построено и запущенно в 2011 г. производство мощностью 150 тыс барр/сутки [3].

1.1.4 Производство компании Syntroleum

Процесс Фишера-Тропша по производству синтез-газа компании Syntroleum основан на воздушно-автотермическом риформинге. Из-за отсутствия необходимости строительства воздухоразделительной установки снижаются капитальные затраты на применение процесса и одновременно, за счет использования высокоактивных никелевых катализаторов, достигается высокая эффективность процесса. На выходе имеется синтезированная смесь нафты, дизельной и керосиновой фракции, которая впоследствии может быть разделена.

Процесс осуществляется на двух пилотных установках: в штате Оклахома (с 1990 г.) и в штате Вашингтон (с 2000 г.). Компания активно выступает за коммерциализацию этого процесса. В связи с этим, она развивала этот процесс в Западной Австралии – на установке мощностью 10 тыс барр/день, в связи с чем понесла большие убытки в 2004 г. Тем не менее, ей удалось подписать ряд лицензионных соглашений с такими производителями, как ARCO, Kerr-McGee, Marathon, Texaco и Repsol-YPF. В настоящий момент компания сосредоточила усилия на «угольных» GTL-процессах в США [3].

1.1.5 Производство компании Rentech

Для преобразования газов и твердых углеродсодержащих материалов в неразветвленные жидкие углеводороды в суспензионном реакторе с осажденным катализатором компания Rentech, размещенная в американском штате Колорадо, создала собственный патент процесса Фишера-Тропша. Легкую фракцию углеводородов конденсируют в дизельное топливо и нафту, а длинные неразветвленные углеводороды относят к тяжелым фракциям.

В 1991 г. в Колорадо была запущена демонстрационная установка компании Rentech, на которой использовался газ из органических отходов, но из-за нехватки сырья она была остановлена.

Rentech совместно с капиталом венчурной фирмы Republic Financial пыталась приобрести одно из американских метанольных производств мощностью 75 тыс. т/год, для получения до 1000 баррелей/день GTL-продуктов, однако, сделка сорвалась из-за высоких цен на природный газ в 2002-2003 гг. Тем не менее, компания сохранила за собой 19 американских патентов, огромное количество технико-экономических обоснований строительства установок мощностью около 10 тыс. баррелей/день по всему миру, включая Боливию, Индонезию, Новую Гвинею и Австралию. GTL-процесс компании до сих пор не нашел коммерческого использования, и компания сейчас сосредоточила свои усилия на развитии «угольных» технологий в США [3].

1.1.6 Разработки компании BP-Davy

Компания British Petroleum занималась разработками GTL-технологий совместно с компанией Davy Process Technology, начиная с 1996 г. Компании разработали процесс, основанный на технологии крупномасштабного парового риформинга (компании Davy) с применением установки для риформинга оптимальной формы (компании BP), которая, как предполагалось, существенно снизит издержки. Демонстрационная установка компании была запущена в конце 2003 г. на Аляске, где эта технология до сих пор проходит испытания [3].

1.1.7 Разработки компании Statoil

Для производства продуктов средних фракций из натурального газа норвежская компания Statoil, которая обладает доступом к крупным запасам природного газа, были разработаны реакторы и катализаторы процесса синтеза Фишера-Тропша. В трехфазном реакторе суспензионного типа синтез-газ подается в суспензию частиц катализатора, находящегося в гидросмеси углеводородов, которая сама по себе является одним из продуктов процесса. Продолжительность процесса зависит от производительности катализатора и его способности непрерывно извлекать жидкий продукт. Компания Statoil заключила соглашение с компанией PetroSA, согласно которому последняя применила разработанный процесс на одной из своих установок в Южной

Африке. Таким образом, демонстрационная установка была завершена и запущена уже в 2004 г [3].

1.1.8 Разработки компании Conoco

Компания Conoco Phillips предложила процесс Фишера-Тропша с применением суспензионного реактора на собственном кобальтовом катализаторе, с частичным каталитическим окислением. Компания заявила, что разработанный ей процесс является наиболее эффективным в плане конверсии газа, и он имеет существенно более низкие издержки. Демонстрационная установка мощностью 400 баррелей/день была введена в строй в 2002 г. в штате Оклахома, и в данный момент компания планирует осуществить уже крупномасштабный проект в Катаре [3].

1.2 Обзор патентов

В настоящее время существует множество патентов на различные установки, катализаторы и способы их получения, способы проведения синтеза Фишера-Тропша. В данном разделе приведены краткие описания некоторых из них, а в таблице 1.1 указаны номера, названия и даты создания патентов.

Таблица 1.1 – Перечень патентов синтеза Фишера-Тропша

№ патента	Название	Дата
RU 2375406	Установка и способ каталитического синтеза Фишера-Тропша	10.12.2009
2156650	Способ осуществления процесса синтеза Фишера-Тропша (варианты) и способ выбора стационарного состава растворителя в сларри реакторе	27.09.2000
2464296	Способ получения продукта синтеза Фишера-Тропша	20.10.2012

Продолжение таблицы 1.1

WO 2010134832 A1	Способ получения гранулированного нанесенного металлсодержащего катализатора	25.11.2010
2007115057/04	Промотированный катализатор синтеза Фишера-Тропша, способ его получения и способ синтеза углеводородов Фишера-Тропша	20.05.2010

Установка и способ каталитического синтеза Фишера-Тропша

Изобретение относится к способу осуществления синтеза Фишера-Тропша из газообразного сырья, содержащего монооксид углерода и водород, для получения углеводородного продукта с использованием нескольких компактных каталитических реакторных модулей, каждый из которых содержит набор пластин, которые образуют каналы для проведения синтеза Фишера-Тропша с размещенными в них сменными газопроницаемыми каталитическими структурами и смежные каналы для теплоносителя; в данном способе синтез Фишера-Тропша осуществляется по меньшей мере в две последовательные стадии; каждая стадия выполняется в нескольких реакторных модулях, через которые проходят реакционные газы в виде параллельных потоков; на каждой из последовательной стадии имеется одинаковое число реакционных модулей; все данные реакторные модули имеют одинаковые каналы для прохождения среды; на первой стадии скорость потока газа составляет от 1000/ч до 15000/ч, а температура находится в интервале от 190 °C до 225 °C для того, чтобы степень превращения монооксида углерода не превышала 75%; газы между последовательными стадиями охлаждаются до температуры в интервале от 40°C до 100°C для того, чтобы конденсировать водяной пар и некоторое количество углеводородного продукта, и затем подвергаются обработке на второй стадии. Также изобретение относится к установке для осуществления предлагаемого способа. Применение предлагаемого способа позволяет подавлять вредное воздействие водяного пара на катализатор, наряду с тем, что общая производительность установки может регулироваться посредством перекрывания модулей на каждой стадии при поддержании их одинакового числа для каждой стадии [4].

Способ осуществления процесса синтеза Фишера-Тропша (варианты) и способ выбора стационарного состава растворителя в сларри-реакторе

Изобретение относится к области химической технологии и может быть использовано для синтеза предельных и непредельных углеводородов с предварительным разделением многокомпонентных, многофазных смесей на выходе из реактора на фракции требуемого состава, формирования жидкой стационарной реакционной среды, оптимизации процесса Фишера-Тропша. В реактор, содержащий жидкий растворитель с суспензированным в нем катализатором, подают CO и H_2, возвращают конденсированные продукты синтеза в реактор, причем изменением температуры в дефлегматоре или изменением доли конденсированных продуктов реакции, возвращаемых в реактор в количестве, не превышающем общее количество конденсирующихся продуктов с выхода реактора, изменяют компонентный состав возвращаемого в реактор конденсата. Для поддержания стационарного состава растворителя регулируют количество и состав возвращаемых в реактор жидких продуктов реакции [5].

Способ получения продукта синтеза Фишера-Тропша

Изобретение относится способу получения продукта синтеза Фишера-Тропша, включающего подачу в зону реакции водорода, монооксида углерода и воды, нагрев зоны реакции до температуры осуществления синтеза в присутствии катализатора при повышенном давлении. Воду в зону реакции подают в жидком агрегатном состоянии, а давление в зоне реакции поддерживают таким, чтобы температура кипения воды была на 1 – 20 °C выше, чем температура на входе в зону реакции синтеза Фишера-Тропша, при этом мольное соотношение воды и суммы мольных долей водорода и моноксида углерода находится в пределах 0,05 – 0,5. Технический результат – обеспечение стабилизации температуры в зоне реакции, что приводит к увеличению производительности и выходу целевого продукта [6].

Способ получения гранулированного нанесенного металлсодержащего катализатора

Изобретение относится к химической промышленности, в частности к способам получения гранулированных нанесенных металлсодержащих катализаторов (НМК), находящих широкое применение в химических и нефтехимических процессах, в процессах нефтепереработки, в решении проблем охраны окружающей среды, включая процессы каталитической нейтрализации выхлопных газов автомобилей. Упрощение технологии процесса получения нанесенного металлсодержащего катализатора и расширение ассортимента получаемых катализаторов достигается за счет того, что жидкую фазу, представляющую собой золь металлических и/или металлсодержащих частиц размером 5 – 200 нм в водном, водно-органическом или органическом растворе, активируют в присутствии инертного газа низкотемпературной плазмой, создаваемой электрическим током напряжением 1,5 – 5,5 кВ и частотой 0,25 – 0,8 МГц, осуществляют взаимодействие твердого носителя и жидкой фазы гетерокоагуляцией золя металлических и/или металлсодержащих частиц путем равномерной подачи частиц твердого носителя в золь и перемешивания с получением твердого носителя, содержащего сорбированный металлический компонент, отделяют твердый носитель от жидкой фазы и термически обрабатывают [7].

Промотированный катализатор синтеза Фишера-Тропша, способ его получения и способ синтеза углеводородов Фишера-Тропша

Настоящее изобретение относится к катализатору синтеза Фишера-Тропша, способу его получения и способу синтеза углеводородов. Описан нанесенный на носитель катализатор синтеза Фишера-Тропша, который включает каталитический материал, промотор и материал носителя, причем каталитический материал содержит кобальт в количестве, по меньшей мере, 4%

от массы катализатора и, по меньшей мере, часть кобальта обладает каталитической активностью в синтезе Фишера-Тропша; промотор содержит никель, причем количество присутствующего никеля меньше, чем количество кобальта; и материал носителя содержит оксид металла, выбранного из или алюминия, или титана, или циркония. Описан способ получения катализатора, в котором носитель пропитывают соединениями кобальта и никеля, и пропитанную композицию сушат, прокаливают и активируют. Описан также способ синтеза углеводородов, в котором синтез-газ контактирует с описанным выше катализатором. Технический эффект – повышение активности, стабильности и селективности катализатора [8].

1.3 Обзор периодической литературы

Из всего многообразия катализаторов для синтеза Фишера-Тропша выделяются металлы VIII группы – железо, кобальт, никель и рутений, которые оказались наиболее активными в данном процессе. Синтез включает хемосорбцию CO и H_2 на поверхности катализатора, поэтому образованию хемосорбционной связи должно способствовать наличие у металла незаполненной d-орбитали. Только при этом электронном состоянии каталитически активные металлы могут взаимодействовать с синтез-газом и адсорбировать или хемосорбировать его компоненты [9].

Энергия связи H_2 и CO увеличивается в ряду Ni-Co-Fe, об этом говорят результаты, полученные путем квантомеханических расчетов и подтвержденные экспериментальными данными. Содержание олефинов в продуктах реакции также растет в этом направлении. Особое положение занимают Ti и V по своей исключительно высокой хемосорбционной способности по отношению к CO (что может в конечном счете привести к блокированию поверхности катализатора), которое частично компенсируется слабым активированием молекул водорода на этих металлах. Поэтому они могут быть использованы в качестве промоторов в сочетании с Fe или Mn, активирующими водород [10].

Китайские ученые лаборатории возобновляемых источников энергии и государственной лаборатории угольной конверсии [11] провели исследования в области предварительной обработки катализаторов синтеза Фишера-Тропша и выяснили, что катализатор на основе железа претерпевает самые сложные изменения фаз, которые затрудняют механизм синтеза. Как правило, катализатор состоит из α-Fe_2O_3, который может быть восстановлен до Fe_3O_4 или FeO, а затем до α-Fe в присутствии водорода. Эти восстановленные виды железа могут преобразоваться в различные типы карбидов железа в присутствии CO и синтез-газа. Кроме того, карбиды железа претерпевают преобразование или дополнительно окисляются до оксидов железа с изменением температуры, давления, скорости и времени. Из-за сложных изменений этих фаз, поведение трансформации фаз железа в процессе восстановления до сих пор не выяснено.

Результаты показали, что фазовое превращение частиц железа в процессе восстановления является следующим: α-Fe_2O_3 → Fe_3O_4 → FeO → α-Fe, а превращение FeO и α-Fe в карбиды железа обеспечивает активные центры для синтеза Фишера-Тропша.

Исследователи Пекинского Университета [12] использовали принципиально другой подход – реакция CO и H_2 осуществлялась в воде и катализировалась кластерами рутения размером около 2 нм, стабилизированных водорастворимым полимером – поливинилфенолом. Использованный катализатор отличается большей активностью, чем обычные катализаторы – так, при 150°С его производительность в 35 раз выше, чем у катализатора нанесенного на поверхность, а при 100°С – выше в 16 раз. Так как углеводороды не смешиваются с водой, получающееся углеводородное топливо не загрязняется катализатором. Все вышеперечисленное (вода как растворитель, чистый продукт, понижение температуры процесса) позволяют говорить о новом варианте процесса Фишера-Тропша как о «зеленом» технологическом процессе, что особенно важно в связи с тем, что продукты процесса представляют собой потенциальную замену углеводородам нефти.

В свою очередь исследователи Университета в Таиланде [13] получали катализатор на основе рутения методом «золь-гель» и проводили эксплуатационные испытания в различных условиях. Каталитическое исследование проводили в две стадии с использованием простого и надежного способа. На первом этапе, воздействие температуры реакции и молярного соотношения на входе H_2/CO, полученные от газификации биомассы были исследованы на эффективность катализатора. Множество экспериментальных результатов, полученных в реакторе с неподвижным слоем в лаборатории, были описаны и обобщены. Кроме того, была предложена упрощенная кинетическая модель с двумя перспективными моделями, где разложение поверхности окиси углерода было лимитирующей стадией. На втором этапе, завод синтеза

Фишера-Тропша провел эксперименты для проверки эксплуатационных характеристик катализатора, в частности эффективности преобразования тепло- и массообмена и управляемости системы. Результаты показали, что каталитические характеристики в мягких условиях существенно не отличались от жестких условий, поэтому катализаторы на основе Ru могут быть выбраны при необходимости варьирования рабочих условий в широком диапазоне.

Синтез Фишера-Тропша на осажденных катализаторах на основе железа проводили исследователи Лаборатории экологически чистого топлива Корейского института энергетических исследований [14]. В данном случае, в синтез газ вводили различное количество CO_2 (0 %, 20 %, 33 % и 50 %). Активация с помощью CO_2-содержащего синтез-газа в значительной степени подавляет производство нежелательных продуктов – метана и C_2–C_4 углеводородов и облегчает производство ценных продуктов – углеводородов C_5+. Селективность и производительность низкотемпературного синтеза значительно увеличивается с повышением содержания CO_2. Авторы объясняют улучшенное качество катализатора подачей CO_2 и синтез-газа, которое возможно, связанно с увеличением доли ε-карбида и χ-карбида.

Научные исследования французского университета [15] основное внимание уделяют влиянию соотношения Co и La на структуру оксида алюминия кобальта нанесенных катализаторов для синтеза Фишера-Тропша. Катализаторы получают путем пропитки оксида алюминия с последующим прокаливанием на воздухе. Контакты содержат 10 % масс. кобальта и от 0 до 20 % масс. La (0, 5, 10, 15, 20). Катализаторы активировали восстановлением водородом при температуре 673 К и каталитические свойства оценивали в реакторе с неподвижным слоем при давлении 20 бар и 493 К. Широкий спектр методов (BET, XRD, TPR, и XPS) были использованы для определения характеристик катализатора в каждом шаге подготовки. Выявилено сильное влияние соотношения Co и La на структуру и способность восстановления кобальта. Было показано, что 10% масс. лантана позволяет уменьшить содержание алюмината кобальта и улучшить каталитические характеристики.

Сочетание методов анализа характерных особенностей позволило получить лучшее понимание взаимодействия кобальта, лантана и оксида алюминия в катализаторах. Действительно, результаты показали, что пропитанный носитель с 10% масс. лантана сводит к минимуму концентрацию алюмината кобальта, который присутствует в обычных катализаторах на основе кобальта, используемые для реакции Фишера-Тропша, а также максимизирует дисперсию металлического кобальта.

Исследование ученых Тайского университета [16] сосредоточено на влиянии промотора Mn на кобальтовый катализатор на носителе MgO в реакции Фишера-Тропша. Влияние Mn как промотора и его нагрузки на физико-химических свойств катализаторов были исследованы BET, H2-ТПВ, H2-TPD и TPSR технологиями. Каталитическая производительность всех катализаторов была изучена в синтезе Фишера-Тропша. Добавление Mn способствует повышению активности синтеза, а также селективности в отношении длинноцепочечных углеводородов дизельного продукта. Mn выгодно улучшает дисперсию кобальта и десорбирование кобальта на поверхность.

Коллеги из Российского государственного университета нефти и газа им. И.М.Губкина [17] разработали способ активации кобальтсодержащих катализаторов при температурах процесса Фишера-Тропша, который позволяет технически усовершенствовать процесс синтеза углеводородов из CO и H_2 и проводить восстановление катализаторов при пониженных температурах непосредственно в реакторе синтеза Фишера-Тропша. Это делает возможным использование таких катализаторов на малотоннажных мобильных установках переработки природного газа непосредственно на месторождениях.

С использованием комплекса методов, включающих лазерную дифракцию и просвечивающую электронную микроскопию, рентгенофазовый анализ, определение удельной поверхности и размера пор, исследователями Томского политехнического университета [18] изучен дисперсный состав и морфология частиц электровзрывных порошков железа. По концентрации парамагнитных частиц методом электронного парамагнитного резонанса оценена каталитическая активность ультрадисперсных железных порошков в синтезе углеводородов из CO и H_2 по Фишеру-Тропшу. На лабораторной установке проведены синтезы при различном составе сырьевого газа. Определены параметры фаз в катализаторе до и после синтеза. Было выяснено, что в условиях электрического взрыва железных проводников можно получать порошки с заданными свойствами (фазовый состав, размеры частиц и их структура). Порошок Fe(CO) можно использовать в качестве катализатора в синтезе Фишера-Тропша без предварительного восстановления, поскольку в процессе электрического взрыва проводников в атмосфере оксида углерода формируется фазовый состав, необходимый для активации реакции синтеза углеводородов из смеси CO и H_2.

Авторы [19], изучившие особенности применения рециркуляции газа в синтезе Фишера-Тропша, в результате проведенных экспериментов установили, что при равных температуре и давлении в реакторе, а также постоянной скорости подачи свежего синтез-газа применение рециркуляции сбросного газа с кратностью 1 и 2 позволяет увеличить конверсию CO соответственно на 9 и 11 % (в сравнении с опытом без циркуляции). При этом доля углеводородов C_5+ увеличивается на 11–13 %, а выход побочных метана и CO_2 снижается на 15–20 и 33–40 % соответственно. Благодаря использованию системы рециркуляции отходящих газов производительность кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша по углеводородам C_5+ в условиях эксперимента увеличилась более чем на 25 %. Основными преимуществами организации рециркуляции газа в синтезе Фишера–Тропша являются заметное повышение производительности катализатора по жидким углеводородам. Это достигается за счет снижения выхода побочных продуктов и увеличения объемных скоростей газа в системе, которое благоприятно сказывается на возможности отвода тепла из зоны протекания экзотермической реакции Фишера-Тропша.

Исследователем Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топичева [20] рассмотрен состав продуктов синтеза углеводородов из оксида углерода и водорода, а также состав и свойства отдельных фракций – товарных продуктов, получаемых этим методом. Показаны пути образования различных углеродсодержащих соединений в условиях синтеза Фишера-Тропша (газообразных, жидких и твердых углеводородов), побочных продуктов синтеза (спиртов и CO_2), а также возможные направления их вторичных превращений.

Исследователи Китайского университета [21] рассматривали реактор для синтеза Фишера-Тропша из нержавеющей стали с микро каналами. Тонкий слой гамма оксида алюминия был нанесен на подложку из нержавеющей стали в два этапа – первичное покрытие и тонкослойное нанесение суспензии оксида алюминия. Конверсия в реакторе с микро-каналами была выше, чем в обычном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Это связано с усилением переноса массы и тепла внутри микро устройства. Результаты исследований также показали, что селективность метана может быть снижена вследствие лучшего температурного контроля микро-каналов.

Помимо исследований катализаторов и реакторов для синтеза Фишера-Тропша исследователи Томского политехнического университета [22] с помощью математической модели, разработанной на кафедре ХТТ ТПУ, исследовали влияние технологических параметров на основе экспериментальных данных, в том числе и опубликованных в литературе и проводили исследования ее применимости для описания технологических процессов. Математическая модель, разработанная на кафедре ХТТ, основана на модели квазигомогенного политропического трубчатого реактора идеального вытеснения с неподвижным слоем катализатора в стационарном режиме. Катализатор CA1M, на котором были получены экспериментальные данные синтеза, также был приготовлен на кафедре ХТТ обработкой промышленного плавленого железного катализатора в потоке низкотемпературной плазмы. Для данного катализатора характерно селективное образование более лёгких жидких парафиновых углеводородов для фракции 165…310 °C (C_9–C_{15}) до 70 %. На математической модели были проведены исследования по влиянию состава сырья, температуры, объёмной скорости и диаметра контактной трубки на показатели процесса. Расчёты, проведённые на модели, показали, что она адекватно описывает реальный процесс, позволяет подобрать оптимальные режимы работы промышленных установок и оперативно отслеживать поведение процесса при изменениях технологических параметров.

Современные многотоннажные промышленные процессы получения синтетических жидких топлив (СЖТ) компаний Shell и Sasol являются продуктом многолетних НИОКР, выполненных на базе, как собственного опыта, так и опыта других компаний. Процессы компании Shell основываются на хорошо зарекомендовавшем себя процессе Shell Gasification Process (SGP) для получения синтез-газа в трубчатых аппаратах с неподвижным слоем катализатора на стадии синтеза Фишера-Тропша, в то время как компания Sasol на стадии синтеза Фишера-Тропша использует суспензионные аппараты (в низкотемпературных процессах) и реакторы с псевдоожиженным слоем катализатора (в высокотемпературных процессах) и опирается на опыт получения синтез-газа компании Haldor-Topsoe. Многолетний опыт эксплуатации пилотных и промышленных установок получения СЖТ обеспечивает этим компаниям в настоящее время лидирующее положение в секторе производства синтетических жидких топлив.

Плотность патентования в области суспензионных аппаратов синтеза Фишера-Тропша (СФТ) компанией Sasol, а также в области организации технологических схем процесса получения СЖТ (в том числе – переработки первичных продуктов реакции синтеза Фишера-Тропша) обеими компаниями очень высока. Несмотря на это, несколько компаний, в числе которых Syntroleum, British Petroleum, Exxon, Rentech и некоторые другие, продолжают активные исследования по процессам СЖТ-СФТ (в том числе – НИОКР на пилотном уровне). Обзор патентов этих компаний представляет особый интерес, т. к. предлагаемые ими разработки основаны на новых решениях, принципиально отличных от используемых компаниями-лидерами [23].

Для создания технологии, способной конкурировать с нефтяными методами получения углеводородного сырья и моторных топлив, необходима активная инновационная политика, включающая проведение НИР и НИОКР и концентрацию усилий специалистов на всех трех стадиях процесса – получения синтез-газа, синтеза Фишера-Тропша и переработки первичных продуктов синтеза.

Комплексная переработка продуктов синтеза Фишера-Тропша с выделением ценных химических продуктов, прежде всего α-олефинов, представляется необходимым условием успешной коммерциализации процесса СЖТ-СФТ.

Эффект увеличения масштаба производства – важный фактор, обеспечивающий сегодня превосходство компаний Shell и Sasol, имеющих опыт промышленной эксплуатации заводов средней мощности. В связи с этим для создания отечественной технологии СЖТ-СФТ необходима долгосрочная инвестиционная программа, нацеленная на постепенное увеличение масштаба производств СЖТ-СФТ.

Компании, которые не могут масштабировать существующие производства, нацелены на разработку малых и средних месторождений природного газа. Отсутствие эффекта увеличения объема производства они стараются компенсировать предложением принципиально новых технологий СЖТ-СФТ. Не смотря на более высокие риски при внедрении новых технологических решений, именно такой подход, вероятно, оправдан в условиях России для переработки попутных нефтяных газов и газов удаленных газовых месторождений [24].

1.4 Теоретические основы процесса синтеза Фишера-Тропша

1.4.1 Общие сведения о синтезе Фишера-Тропша

Образование углеводородов из CO и H_2 (синтез-газа) является сложным каталитическим процессом, включающим большое число последовательных и параллельных превращений. Процесс осуществляется при нормальном и повышенном давлениях в присутствии катализаторов на основе переходных металлов VIII группы (в основном Fe, Co, Ru).

Синтез Фишера-Тропша можно рассматривать как восстановительную олигомеризацию оксида углерода [25]:

$$nCO + mH_2 \rightarrow C_xH_yO_z \qquad (1.1),$$

Конечными продуктами в общем случае являются алканы, алкены и кислородсодержащие соединения. При этом, как обычно при олигомеризации, образуется сложная смесь продуктов разной молекулярной массы.

Состав продуктов синтеза углеводородов из CO и H_2 определяется природой катализатора. Так, на железных катализаторах при давлении 25–30 атм и температуре 230–240 °C образуются в основном олефины. На рутениевых катализаторах, активных при высоких давлениях (100–1000 атм) и температуре 120–130 °C, синтезируется полиметилен с молекулярной массой до 100000. Наиболее перспективными катализаторами синтеза углеводородов из оксида углерода и водорода считаются кобальтовые системы, которые при давлении 1–30 атм и температуре 120–130 °C позволяют селективно получать линейные алканы:

$$nCO + (2n + 1)H_2 = C_nH_{2n}+2 + nH_2O \qquad (1.2),$$

Максимальный выход жидких углеводородов составляет 208,5 г из 1 нм^3 смеси CO + 2H_2.

Побочными реакциями синтеза углеводородов из CO и H_2 являются:

а) гидрирование оксида углерода до метана

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O \qquad (1.3),$$

б) диспропорционирование CO (реакция Белла-Будуара)

$$2CO = CO_2 + C \quad (1.4),$$

в) равновесие водяного газа

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad (1.5),$$

Во всем интервале температур, применяемых для синтеза парафинов из синтез-газа, возможно протекание вторичных процессов: образование низших алкенов и спиртов, гидрирование алкенов, дегидрирование спиртов, частичный гидрокрекинг первичных алканов, перераспределение водорода и др.

Из CO и H_2 термодинамически возможно образование углеводородов любой молекулярной массы, типа и строения, кроме ацетилена [26]. В области температур 50–350 °C наиболее вероятно образование метана. Вероятность образования нормальных алканов уменьшается, а нормальных алкенов возрастает с увеличением длины цепи [27]. Повышение общего давления в системе способствует образованию более тяжелых продуктов, а увеличение парциального давления водорода в синтез-газе благоприятствует образованию алканов [28]. Равновесное соотношение н-алканы/изо-алканы возрастает с увеличением длины цепи образующихся продуктов от 1,1 (для бутанов) до 19,2 (для нонанов) [29].

Следует, однако, отметить, что реальный состав продуктов синтеза углеводородов из CO и H_2 существенно отличается от равновесного. Синтез Фишера-Тропша является кинетически контролируемым процессом, и на распределение продуктов оказывают влияние природа катализатора и условия синтеза [27].

Несмотря на то, что первые работы по синтезу углеводородов из CO и H_2 появились в начале XX века, дискуссия о механизме образования углеводородов из CO + H_2 не прекращается до сих пор. Отсутствие единого мнения по этому вопросу обусловлено, прежде всего, тем, что синтез углеводородов из CO и H_2 является сложным каталитическим процессом, включающим большое число последовательных и параллельных превращений.

1.4.2 Основные стадии механизма процесса

Гидрирование оксида углерода в процессе Фишера-Тропша представляет собой комплекс сложных, параллельных и последовательных реакций. Однако механизм процесса Фишера-Тропша до конца не выяснен. Вследствие этого затрудняется разработка новых каталитических систем. В настоящей работе были рассмотрены два наиболее общих механизма:

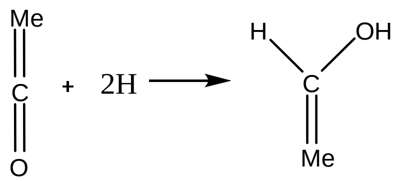
полимеризационный (полимеризуются CH_x-фрагменты) и полимеризационно-конденсационный (полимеризуются $CHOH_x$-фрагменты). Не рассматривался механизм внедрения CO между атомом металла и растущей цепью.

Первая стадия процесса ФТ – одновременная хемосорбция оксида углерода и водорода на катализаторе. Для образования такой связи пригодны только переходные металлы с 3d и 4f-электронами или их соединения внедрения. Оксид углерода в этом случае соединяется углеродным атомом с металлом, вследствие чего ослабляется связь C–O и облегчается взаимодействие CO и водорода с образованием первичного комплекса. С этого комплекса и начинается рост углеводородной цепи («начало цепи»). В результате дальнейшего ступенчатого присоединения поверхностного соединения, несущего один углеродный атом, углеродная цепочка удлиняется («рост цепи»). Рост цепи заканчивается в результате десорбции, гидрирования или взаимодействия растущей цепочки с продуктами синтеза («обрыв цепи»).

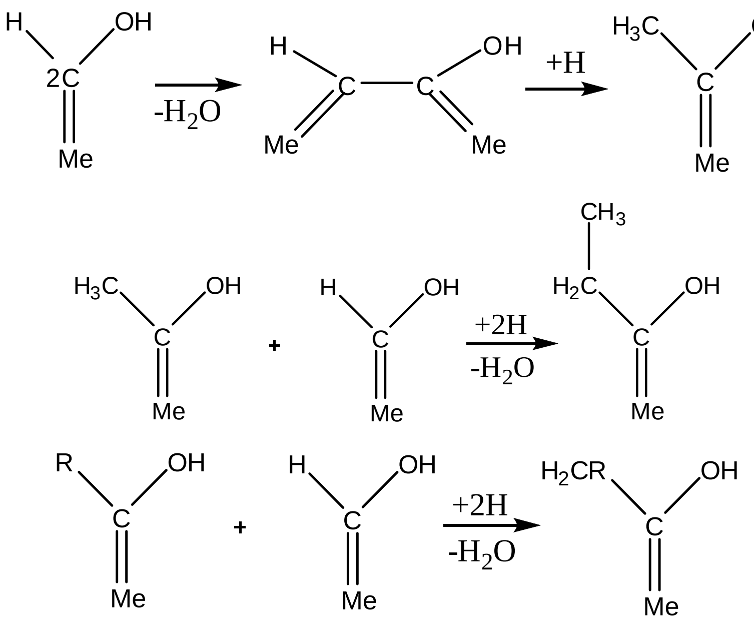
Основные продукты этих реакций – насыщенные и ненасыщенные углеводороды алифатического ряда, а побочные продукты – спирты, альдегиды и кетоны. Реакционно способные соединения (ненасыщенные углеводороды, альдегиды, спирты и др.) могут при последующих реакциях встраиваться в растущие цепи или образовывать поверхностный комплекс, дающий начало цепи. В дальнейшем реакции между образующимися продуктами приводят к кислотам, эфирам и т. д.; реакции дегидроциклизации, протекающие при более высоких температурах синтеза, приводят к ароматическим углеводородам. Не следует исключать также протекание крекинга или гидрокрекинга более высококипящих углеводородов, первично образовавшихся и десорбированных с катализатора, если они снова адсорбируются на нем.

Молекулы или атомы, переходящие в возбужденное состояние при одновременной хемосорбции оксида углерода и водорода на катализаторе, реагируют с образованием первичного комплекса, который также дает начало цепи. Рост цепи начинается с отщепления молекулы H_2O от двух первичных комплексов (с образованием C–C-связи) и отрыва атома C от атома металла в результате гидрирования. Образовавшийся комплекс C_2, присоединяя один первичный комплекс, выделяет молекулу H_2O и в результате гидрирования освобождается от металла. Так, путем конденсации и гидрирования происходит ступенчатый рост цепи на каждый последующий С–атом.

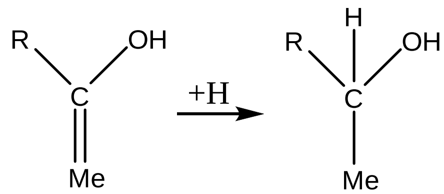
Начало цепи можно записать как

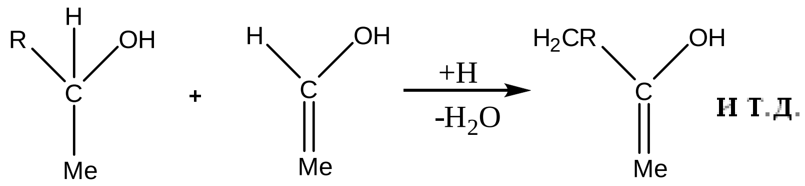


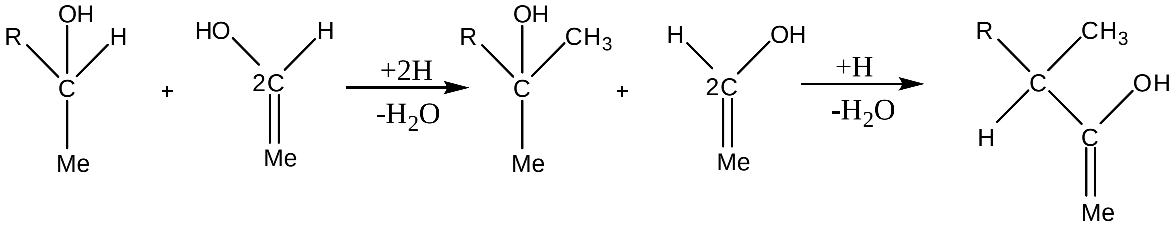
Рост цепи у крайних атомов углерода:



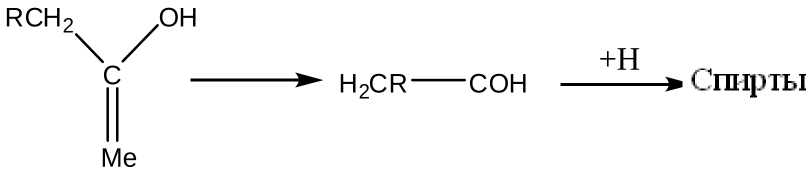
Другая возможность состоит в том, что первоначально связь Ме–С в первичном адсорбционном комплексе частично гидрируется, а затем образовавшееся соединение конденсируется с первичным комплексом, что ведет к наращиванию цепи и в результате образуется вторичный метилразветвленный адсорбционный комплекс:







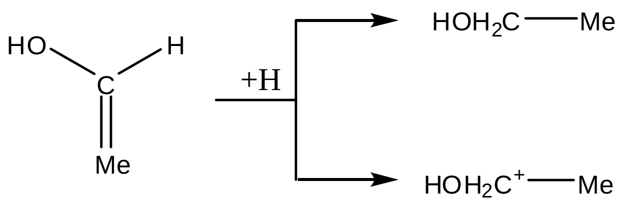
Десорбция первичного адсорбционного комплекса, всегда содержащего гидроксигруппу, приводит к альдегидам, а при последующих реакциях – к спиртам, кислотам и эфирам:



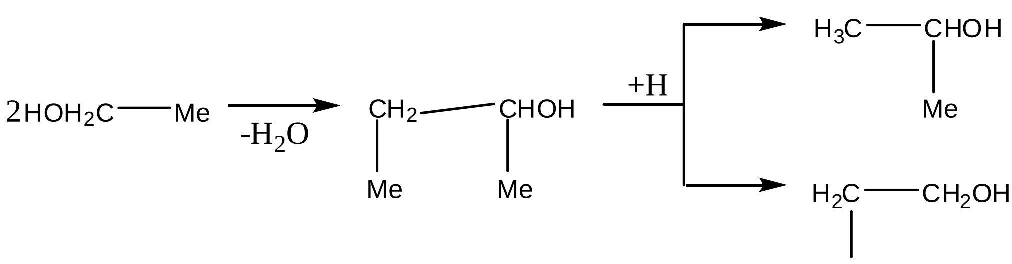
Углеводороды могут образоваться в результате дегидратации или расщепления адсорбционных комплексов:

Данный механизм реакции синтеза Фишера-Тропша носит название полимеризационно-конденсационный.

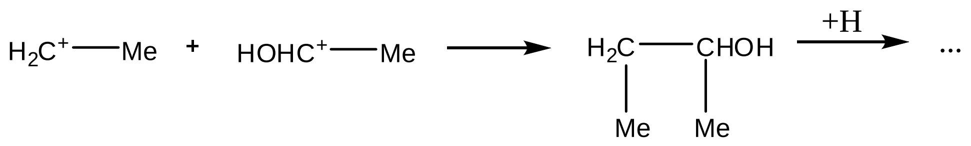
В качестве еще одной возможности роста цепи рассматривается полимеризация CH_2–групп. При гидрировании первичного комплекса образуются HO–CH_2- и CH_2–поверхностные комплексы:



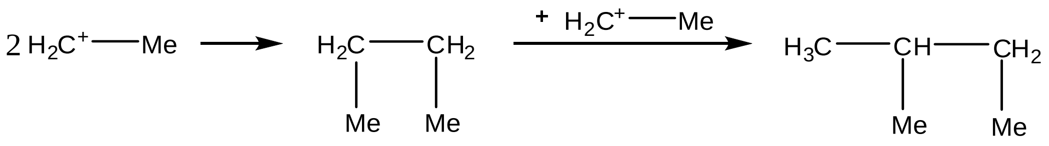
Гидрированный поверхностный комплекс взаимодействует с аналогичным комплексом с отщеплением воды:



Точно так же образовавшиеся поверхностные комплексы могут взаимодействовать с первичным, негидрированным комплексом или реагировать с комплексом после его гидрирования:



Цепь может расти и путем полимеризации первично образовавшихся CH_2–групп с изменением заряда на Ме:



Вклад полимеризации в процесс роста цепи зависит от соотношения скоростей конденсации и полимеризации. Данный механизм реакции синтеза Фишера-Тропша носит название полимеризационный [28].

1.4.3 Аппаратурное оформление

Синтез Фишера-Тропша характеризуется сложным набором последовательных и параллельных реакций, основными из которых являются реакции превращения (гидрополимеризации) СО с образованием парафинов и олефинов, протекающие, как правило, на поверхности гетерогенных катализаторов при высоких температурах и давлениях. В зависимости от условий проведения синтеза и применяемых катализаторов возможно образование, помимо углеводородов, и различных оксигенатов (спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и др.).

Синтез Фишера-Тропша представляет собой сильно экзотермическую реакцию. Тепловой эффект гидрополимеризации СО составляет 165 кДж/моль СО. Поэтому важнейшей проблемой при осуществлении процесса является отвод большого количества тепла, выделяемого в ходе синтеза, так как в случае образования локальных перегревов происходит закоксовывание катализатора и потеря им активности.

Так как кобальтовые и железные катализаторы синтеза Фишера-Тропша крайне чувствительны даже к следовым количествам серы, то исходный синтез-газ перед подачей в реактор должен быть тщательно очищен от серы ($\leq$ 2 мг/м^3). Поэтому синтетическое жидкое топливо, полученное из синтез-газа, соответствует современным жестким экологическим требованиям.

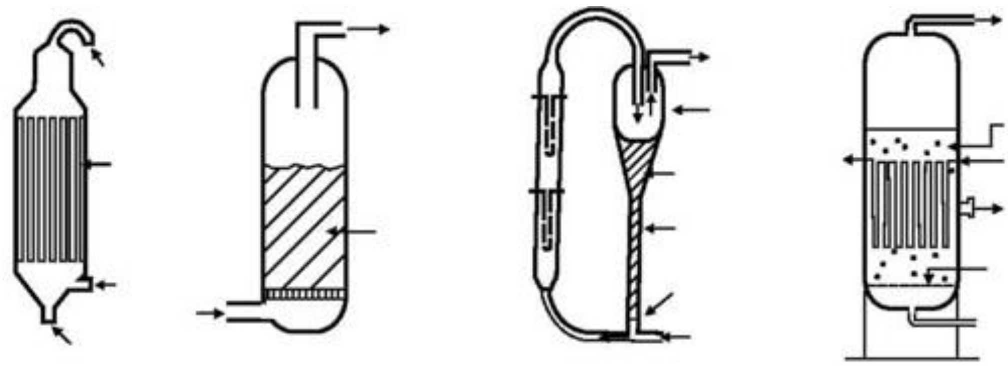
Скорость реакции Фишера-Тропша находится в сильной зависимости и от диффузионных процессов, которые наблюдаются в порах гетерогенного катализатора и могут снижать его эффективность при размере частиц катализатора более 100 мкм [29]. Помимо этого, диффузия в порах может отрицательно сказываться не только на эффективности применяемого катализатора, но и на его селективности. Так, из-за того, что диффузионный коэффициент у H_2 выше, чем у CO, соотношение H_2/CO внутри пористого катализатора по мере протекания реакции повышается. Это, в свою очередь, приводит к увеличению вероятности обрыва цепи и, таким образом, к уменьшению длины цепи получаемых конечных продуктов.

С учетом отмеченных выше особенностей синтеза Фишера-Тропша конструкция реактора должна удовлетворять следующим требованиям:

- требуется создание реакторов большой единичной мощности;
- конструкция реактора должна быть простой и надежной в эксплуатации и учитывать особенности кинетики и гидродинамики процесса;
- реактор должен обеспечивать высокую скорость превращения синтез-газа и минимальные потери катализатора;
- поскольку реакция синтеза Фишера-Тропша сильно экзотермична, то для обеспечения условий изотермичности необходим эффективный отвод тепла из реакционной зоны.

Несмотря на многочисленные разработки, тестирование и модернизацию самых разнообразных реакторных моделей для проведения синтезов Фишера-Тропша, за время их практического использования в промышленных масштабах были реализованы только четыре типа реакторов (рисунок 1.1) [30]:

- трубчатые реакторы с неподвижным слоем катализатора;
- реакторы с псевдоожиженным слоем катализатора;
- реакторы с циркулирующим псевдоожиженоым слоем катализатора;
- slurry-реакторы (с барботажем газа через суспензию катализатора).



а *б* *в* *г*

Рисунок 1.1 – Конструкции СФТ-реакторов: а – трубчатые реакторы с неподвижным слоем катализатора; б – реакторы с псевдоожиженным слоем катализатора; в – реакторы с циркулирующим псевдоожиженным слоем катализатора; г – slurry-реакторы

<u>Трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора (см. рисунок 1.1*а*).</u>

К преимуществам трубчатых реакторов можно отнести высокую концентрацию катализатора в единице реакционного объема, легкость в обслуживании и простоту дизайна, большой отечественный и зарубежный опыт в изготовлении и промышленной эксплуатации подобного типа реакторов, простоту масштабирования. К недостаткам – низкую теплоотдачу в слое катализатора, трудности с регулированием температуры (требуется большой рецикл газового потока), забивку трубок жидкими и воскообразными продуктами реакции. Кроме того, в трубках с диаметром в несколько сантиметров, которые используются в промышленности, образуются места перегрева, поэтому для предотвращения дезактивации катализатора, температура (как в питании, так и в охлаждающей среде) выбирается значительно ниже максимально возможных значений, что приводит к снижению производительности. Относительно низкая производительность процесса в реакторах такого типа обуславливает необходимость установки огромного количества трубок в реакторах промышленного образца, что в свою очередь приводит к проблеме загрузки и выгрузки значительных объемов катализатора. Помимо этого, изготовление трубчатых реакторов связано с довольно высокими капиталовложениями.

Реактор с псевдоожиженным слоем катализатора (см. рисунок 1.1*б*).

При использовании такой конструкции реактора синтеза Фишера-Тропша частицы катализатора пребывают в потоке синтез-газа в подвижном состоянии, что обеспечивает высокую скорость теплообмена, а значит и хороший контроль температуры. При этом возможна непрерывная регенерация катализатора за счет вывода из реактора части катализатора и подпитки реактора свежими порциями катализатора.

Тем не менее, в целом этот тип реакторной системы рассматривается как малоперспективноый, поскольку характеризуется значительным истиранием катализатора и небольшим сроком его службы, а также сложностью и дороговизной изготовления самого реакционного аппарата.

Реактор с циркулирующим псевдоожиженным слоем катализатора (см. рисунок 1.1*в*).

В этих реакторах обеспечен хороший теплоотвод и изотермическое протекание синтеза Фишера-Тропша, а поскольку в них используются мелкодисперсный катализатор и высокие скорости газовых потоков, то диффузионные ограничения в них минимизированы. Однако существует и ряд проблем: трудность отделения катализатора от продуктов синтеза, сложность выхода на рабочие режимы, истирание катализатора, невозможность получения высокомолекулярных парафинов.

Slurry-реакторы (см. рисунок 1.1*г*).

В slurry-реакторах осуществляется барботаж подаваемого снизу вверх синтез-газа через суспензию мелкодисперсного катализатора (<50 мкм). Температура в таком реакторе регулируется встроенными или наружными теплообменниками, а в качестве жидкой среды используются высококипящие продукты, нелетучие в условиях синтеза. По сравнению с реактором со стационарным слоем катализатора, здесь можно применять более высокие температуры, что обеспечивает высокую производительность процесса за счет повышенной конверсии газа и хорошего контролирования температуры.

Преимуществами slurry-реакторов является простота их конструкции, при этом процессы внутренней диффузии в зернах катализатора (в slurry-барботажных колоннах используются порошки тонкоизмельченного катализатора размером 10–200 мкм) не оказывают существенного влияния на протекание и селективность процесса. Здесь обеспечен высокий коэффициент теплоотвода из реактора, что позволяет достичь условий, близких к изотермическим. К недостаткам slurry-реакторов можно отнести ограничение концентрации катализатора в суспензии (до 20–25% масс.), вывод катализатора с продуктами реакции, необходимость системы отделения катализатора от продуктов реакции и возвращения катализатора в реактор, большую высоту реактора (до 60 м) и трудности масштабирования.

В настоящее время slurry-реактор признан наиболее эффективным из всех четырех рассмотренных выше типов конструкций промышленных реакторов синтеза Фишера-Тропша [30].

Однако в реальной каталитической системе десорбция вновь образующихся соединений затруднена из-за диффузии через слой ранее образовавшихся жидких продуктов. К тому же с увеличением длины цепи синтезированных углеводородов возрастает их растворимость в тяжелых продуктах, заполняющих поры. В результате продукты синтеза накапливаются внутри зерен катализатора, что увеличивает время контакта этих соединений с катализатором и способствует протеканию вторичных превращений.

Постоянно увеличивающаяся потребность в моторных топливах и ограниченность природных запасов нефти заставляют искать новые пути для удовлетворения мирового спроса на нефтепродукты. Поэтому не ослабевает интерес к процессам получения синтетических углеводородов из других источников углеводородного сырья. Среди подобных процессов синтез углеводородов по методу Фишера-Тропша – через стадию получения смеси CO и H_2 (синтез-газ) – является одним из наиболее перспективных ввиду наличия обширной сырьевой базы для его реализации: природный газ, уголь, горючие сланцы, биомасса. Важным преимуществом получаемых этим способом углеводородов являются их высокие экологические характеристики – отсутствие серо- и азотсодержащих соединений, ароматических углеводородов.

В промышленности получение углеводородов из синтез-газа производят использованием кобальт- и железосодержащих катализаторов. Последние предпочтительны ввиду большей активности, селективности в отношении образования высокомолекулярных углеводородов и стабильности в эксплуатации. Кроме того, железные катализаторы синтеза Фишера-Тропша позволяют с высокой селективностью получать линейные алканы, которые могут быть использованы в качестве компонентов моторных топлив.

Разработка эффективных катализаторов синтеза Фишера-Тропша, начавшаяся в 20-х годах прошлого века, продолжается и в настоящее время. Поэтому изучение исторических аспектов возникновения и развития научных исследований железных катализаторов синтеза углеводородов из CO и H_2 является актуальным с позиции обобщения и систематизации достигнутых результатов, выяснения вклада отечественных ученых в усовершенствование железных катализаторов синтеза Фишера-Тропша и решения ряда практических задач, встающих перед промышленностью синтетических углеводородов.

2. Экспериментальная часть

2.1 Объект исследования. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва проводника

Объектом данного исследования являются ультрадисперсные порошки различных металлов, полученных методом электрического взрыва проводника с использованием оборудования лаборатории №12 Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета. Схема установки «УДП-150», на которой были получены исследуемые образцы, представлена на рисунке 2.1.

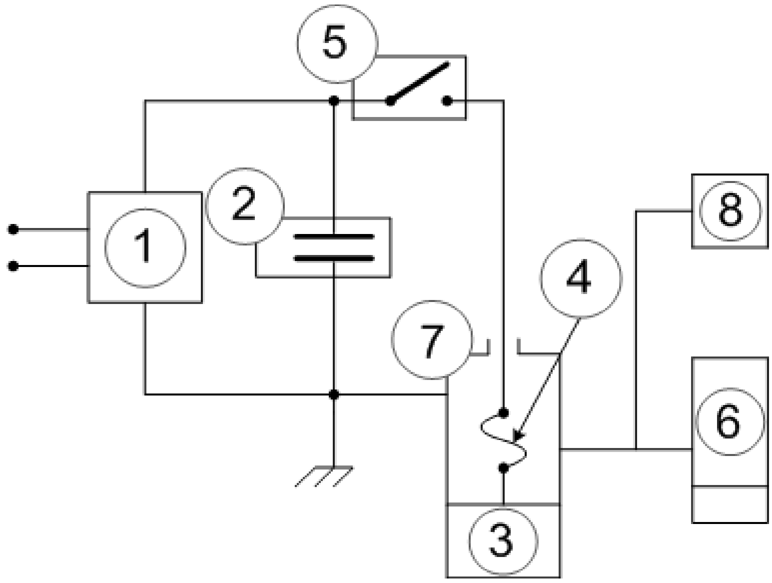


Рисунок 2.1 – Схема установки УДП150. 1 – источник питания; 2 – емкостной накопитель энергии; 3 – механизм подачи проволоки; 4 – взрываемый отрезок проволоки; 5 – коммутатор; 6 – накопитель порошка; 7 – камера; 8 – система газового снабжения.

Работа установки происходит следующим образом: от высоковольтного источника питания – *1* заряжается ёмкостной накопитель энергии – *2*. Механизм подачи проволоки – *3* обеспечивает автоматическую установку взрываемого отрезка проволоки – *4* между двумя электродами. Как только отрезок проволоки займет заданное положение, включается коммутатор – *5*, происходит разряд накопителя на этот отрезок проволоки, и он взрывается. Образовавшийся порошок собирается в накопителе – *6*, пассивируется и поступает на дальнейшую переработку. Объем камеры – *7* вакуумируется, а затем заполняется газовой атмосферой. Эти функции выполняет система газового снабжения – 8.

В качестве газовой атмосферы используются инертные газы, преимущественно аргон. В некоторых случаях предпочтительнее применение водорода, азота или смеси газов, например, аргон + кислород.

Производительность установки в зависимости от материала взрываемой проволоки колеблется от 50 до 100 граммов порошка в час, затраты электроэнергии составляют от 2 до 10 кВт*час/кг.

В зависимости от рода газа, окружающего проводник, и условий взрыва можно получать порошки металлов, сплавов, порошки химических соединений или порошки композиционных составов. В общем случае ЭВП как метод диспергирования металлов характеризуется следующими существенными особенностями:

- время взрыва составляет 10^{-5}–10^{-8} с;
- величина развиваемой мощности превышает 10^{13} Вт/кг;
- температура в момент взрыва может достигать значения 10^{4} К и выше, давление – 10^{9} Па;
- скорость разлета продуктов составляет от 1 до 5 км/с;
- одной из важнейших характеристик ЭВП является введенная в проводник энергия, определяющая скорость разлета продуктов взрыва;
- увеличение вводимой в проводник энергии приводит к увеличению доли металла, перешедшего в пароподобное состояние, но получение чисто паровой фазы считается невозможным;
- частицы формируются как за счет конденсации паровой фазы, так и за счет диспергирования жидкого металла.

Для приготовления УДП-Fe использовалась стальная проволока (ГОСТ 2246–70) марки Св–08А.

Таблица 2.1 – Химический состав проволоки (%масс.)

Fe	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	Al
98,13	0,80	0,03	0,60	0,12	0,25	0,03	0,03	0,01

Характеристики получаемого ультрадисперсного порошка железа представлены в работе [18].

Для приготовления ультрадисперсного порошка на основе кобальта и вольфрама использовались отходы инструментальных производств (стружка ВК6), содержащие большое количество вольфрама.

Проблема переработки этих отходов решается двумя концептуальными подходами: проведением технологических операций с целью получения условно чистого вольфрама (к примеру, для использования в качестве легирующего материала) и переработкой с последующей модификацией для повторного использования твердосплавного материала по его прямому назначению (инструмент и упрочняющие покрытия). Выбор технологической схемы переработки вольфрамсодержащих отходов твердых сплавов определяется степенью комплексного использования входящих в них ценных компонентов, требованиями экологии и рыночным спросом на ту или иную конечную вольфрамовую продукцию. В свою очередь, методы переработки по применяемым источникам энергии условно можно разделить на химико-металлургические, электро-химические, механические и электроимпульсные.

Под действием импульсов электрической энергии между частицами стружки, находящимися в межэлектродном промежутке, возникает множество микроразрядов, вызывающих эрозию гранул. В виду малых зазоров между контактирующими с каналом разряда частицами основная энергия расходуется на нагрев металла в зонах анодного и катодного пятен на поверхности этих частиц, вызывая локальный нагрев металла до температур плавления и кипения. В результате происходит плавление, испарение и разбрызгивание (диспергирование) расплавленного металла. На поверхности подвергнувшейся эрозии частицы металла образуется лунка.

Фракционный состав дробленой стружки представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Распределение исходного материала по крупности

Фракционный состав, мм	Содержание, мас.%
+ 1	54
-1+0.5	26,4
-0.5	19.1

В таблице 2.3 приведены данные по величине удельной поверхности продуктов электроэрозионного измельчения стружки ВК6. Для сравнения приведено значение величины удельной поверхности фракции менее 63 мкм, отсеянной из исходной пробы дробленой стружки сплава ВК6 М (Механическое измельчение).

Таблица 2.3 – Величина удельной поверхности порошков, полученных электроэрозионным измельчением стружки сплава ВК6

Образец	Условия измельчения	S. $м^2/г$
ВК6М	Фракция - 63 мкм из исходной пробы	0.13
ВК 6 ЭИД 1	400 имп/с. Лёгкая фракция седиментационного разделения порошка	36.99
ВК 6 ЭИД 2	400 имп/с. Тяжелая фракция седиментационного разделения порошка	10.8
ВК 6 ЭИД 3	600 имп/с. Валовая проба	12.9
ВК6ЭИД4	800 имп/с. Валовая проба	13.8

Таким образом, величина удельной поверхности порошков сплава ВК 6, приготовленных электроискровым методом более, чем в сто раз превышает эту величину для фракции -63 мкм, полученной механическим измельчением.

Согласно данным рентгенофазового анализа, приведенным в таблице 2.4, продукты диспергирования состоят как минимум из пяти компонентов, что свидетельствует о неоднородном распределении элементов и их соединений в сплаве.

Таблица 2.4 – Данные рентгенофазового анализа порошков, полученных из сплава ВК6

Состав фазы	Содержание, % масс.	Межплоскостные расстояния	
$W_2C_{0,84}$	10,31	a: 5,1579	c: 4,6943
Co	2,5	a: 3,52	-
WC	0,62	a: 2,9181	c: 2,8466
Co_3W_3C	86,06	a: 11,1047	-
W	0,51	a: 3,1337	-

2.2 Аппаратурное оформление

Исследования активности полученных ранее образцов катализатора проводились на лабораторной установке, работающей при повышенном давлении, схема которой приведена на рисунке 2.2.

Так как для тестирования на установке пригодны образцы с размером частиц от 0,2 до 2 мм, полученные порошки подвергались механической обработке прессованием. В качестве связующего агента был выбран поливиниловый спирт [$-CH_2CH(OH)-$] в виде раствора с концентрацией 10 % масс, так как использование данного связующего позволяло получать брикеты с необходимой прочностью и устойчивостью. Порошок перед прессованием обрабатывался связующим веществом в 2 этапа с промежуточным перемешиванием. В дальнейшем порошок подвергался прессованию под давлением около 25 МПа с выдержкой под максимальным давлением около 30 секунд. Полученные брикеты подвергались дроблению с отбором фракции 0,5-1 мм для дальнейших исследований.

Инертный газ – азот в реакторной системе необходим для продувки системы, возможного разбавления реакционной смеси и проведения опрессовки трубопроводов после перезагрузки катализатора. Подается азот из баллона и при помощи ручки регулятора давления РПС.1 выставляется необходимое давление, которое контролируется по манометрам, установленными в корпусе регулятора и, далее, через вентиль ВЗ.3 («Опрессовка N2») подается в реакторную систему.

Водород используется в системе как газовый реагент и подается аналогично азоту из баллона, через вентиль запорный ВЗ.3, регулятор давления РПС.2, вентиль запорный В3.4 и противопыльный фильтр Ф на регулятор расхода газа РРГ1 расхода газа. Перепад давления между входом в регулятор и выходом из него никогда не должен превышать 10 бар, т.е. набирать давление в систему необходимо постепенно. В противном случае это может привести к поломке либо самого регулятора, либо пропорционального клапана.

Далее водород, через запорный клапан В3.5, через обратный клапан (ОК) подается в каталитический реактор.

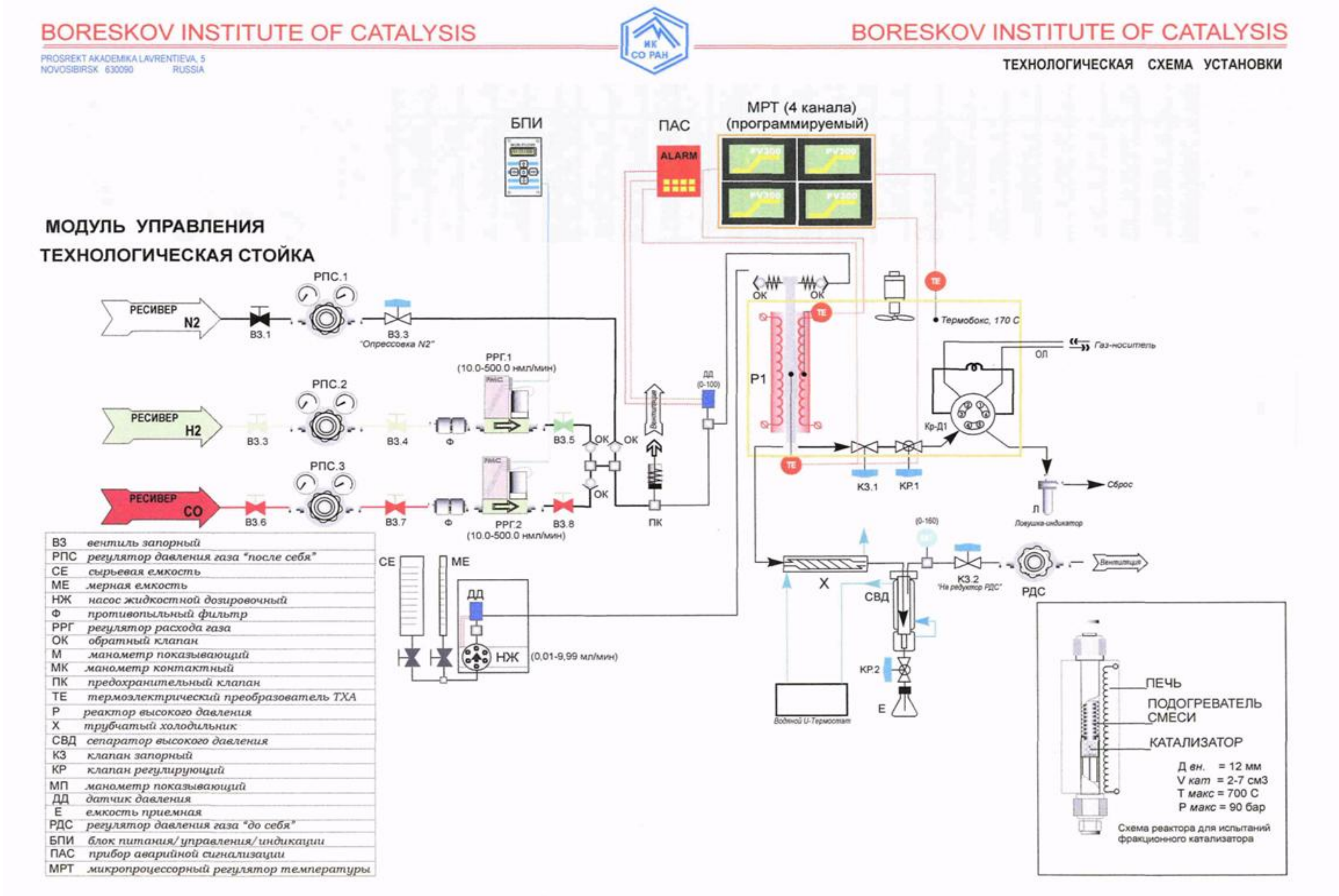


Рисунок 2.2 – Схема каталитической установки, работающей при повышенном давлении

Оксид углерода используется в системе как газовый реагент и подается аналогично азоту из баллона, через вентиль запорный ВЗ.6, регулятор давления РПС.3, вентиль запорный В3.7 и противопыльный фильтр Ф на регулятор расхода газа РРГ.2. При работе расхода газа перепад давления между входом в регулятор и выходом из него никогда не должен превышать 10 бар, т.е. набирать давление в систему необходимо постепенно. В противном случае это может привести к поломке либо самого регулятора, либо пропорционального клапана.

Далее оксид углерода, через запорный клапан В3.8, через обратный клапан (ОК) подается в каталитический реактор.

На линии подачи смеси водорода, оксида углерода и азота установлены цифровой датчик давления ДД соединенный с прибором аварийной сигнализации ПАС и пружинный предохранительный клапан ПК. На датчике давления ДД устанавливаются нижний и верхний предел давления, которые должны соответствовать рабочему давлению – 10% от рабочего по нижнему пределу и + 10% по верхнему. В случае какой-либо нештатной ситуации на установке по превышению давления или понижению (разрыву трубопровода) внутренние контакты датчика давления замыкаются, и устройство ПАС обесточивает питание на установку, регуляторы расхода газа РРГ.1,2 перекрывают подачу газов тем самым предотвращая аварийную ситуацию. Предохранительный клапан ПК также необходим для предотвращения аварийной ситуации при превышении давления в реакторной системе более чем 100 бар.

Реакторный блок состоит из реактора, электрической печи и системы обратных клапанов. Реактор представляет собой трубу из нержавеющей стали, с внутренним диаметром 12 мм, максимальным объемом загружаемого катализатора 7,0 см^3. Обогрев реактора обеспечивает однозонная электрическая печь, позволяющая поддерживать температуру по слою катализатора с погрешностью ± 5 °С. Реакторный блок снабжен контролирующей термопарой, расположенной в слое катализатора.

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

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

Газовые продукты выходят из сепаратора высокого давления СВД через боковой штуцер, клапан запорный КЗ.2, редуктор обратного давления РДС в вытяжную вентиляцию и в систему аналитического контроля. Нельзя пользоваться редуктором обратного давления в качестве запорного устройства при опрессовке цикла, для этих целей перед редуктором РДС установлен запорный клапан КЗ.2 («На редуктор РДС»).

Основным технологическим узлом установки является реактор с печью (рис. 2.3). Особенности конструкций применяемых реакторов обусловлены параметрами процесса, свойствами сред, характером протекания реакций, методикой их исследования. Для данной установки разработан специальный реактор проточного типа, позволяющий работать в условиях повышенных давлений, с навесками катализатора до 7,0 см3. Конструкция реактора показана на рисунке 2.3. Герметизация реактора осуществляется при помощи верхнего и нижнего фланцев, закрепляемых 4-мя болтами, места соединения уплотняются при помощи тефлоновых прокладок. В верхнем фланце реактора имеются два штуцера для подвода исходных реагентов. В нижней части реактора имеется два штуцера для отвода продуктов реакции через прямоточный кожухотрубчатый теплообменник. Корпус реактора, фланцы, штуцера изготовлены из коррозионностойкой стали 12Х18Н9Т.

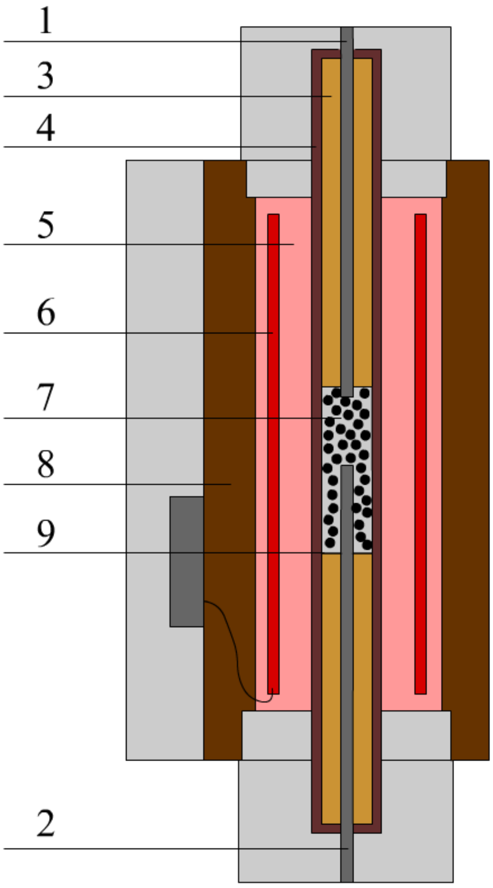


Рисунок 2.3 – Трубчатый реактор: 1, 2 – термопары, 3 – испаритель, 4 – корпус, 5 – медный бандаж, 6 – печь, 7 – слой катализатора, 8 – теплоизоляция, 9 – катализаторная решетка.

Верхний 90-мм участок корпуса реактора используется для предварительного нагрева, испарения и подготовки исходной реакционной смеси. Для лучшей теплопередачи от стенки реактора к сырью в испарителе сделаны специальные каналы, увеличивающие поверхность теплообмена для испарения, подогрева и смешения исходных реагентов. Загрузка катализатора осуществляется через верхний фланец реактора, выгрузка - через нижний фланец.

Хроматографический анализ газовых смесей проводился на хроматографе «Хроматэк–Кристалл 5000.1». Анализ газовых проб производится с использованием хроматографических колонок с температурой 80 °С:

- насадочная колонка длиной 4 м с сорбентом NaX (60/80) − для обнаружения и расчета концентраций: водорода, кислорода, азота, метана и монооксида углерода (скорость газа-носителя Ar – 30 мл/мин);
- насадочная колонка длиной 1,5 м с сорбентом Carbosieve S-II (60/80) для обнаружения и расчета концентраций двуокиси углерода (скорость газа-носителя He – 30 мл/мин);
- капиллярная колонка длиной 25м Agillent HP-AL-S для обнаружения и расчета концентраций углеводородов С1−С6.

Расчет концентраций компонентов газовой смеси проводили по методу абсолютной калибровки «Хроматэк Аналитик 2.5».

Хроматографический анализ жидких смесей проводился на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Анализ жидких проб производится с использованием хроматографической колонки с до 280 °С:

- капиллярная колонка длиной 100 м Agillent DB−1 с неполярным сорбентом Dimethylpolysiloxane − для обнаружения и расчета концентраций углеводородов и оксигенатов.

Расчет концентраций компонентов жидкой смеси проводили по методу абсолютной калибровки «Хроматэк Аналитик 2.5».

2.3 Проведение эксперимента и обсуждение результатов.

Проведенные ранее эксперименты показали, что для УДП-Fe оптимальными условиями синтеза являются: соотношение реагентов H_2:CO 2:1, суммарный расход реагентов 300 мл/мин, давление 1 МПа, температурный интервал от 250 до 280 °С.

В ходе эксперимента, при соотношении реагентов 2:1 были получены следующие результаты:

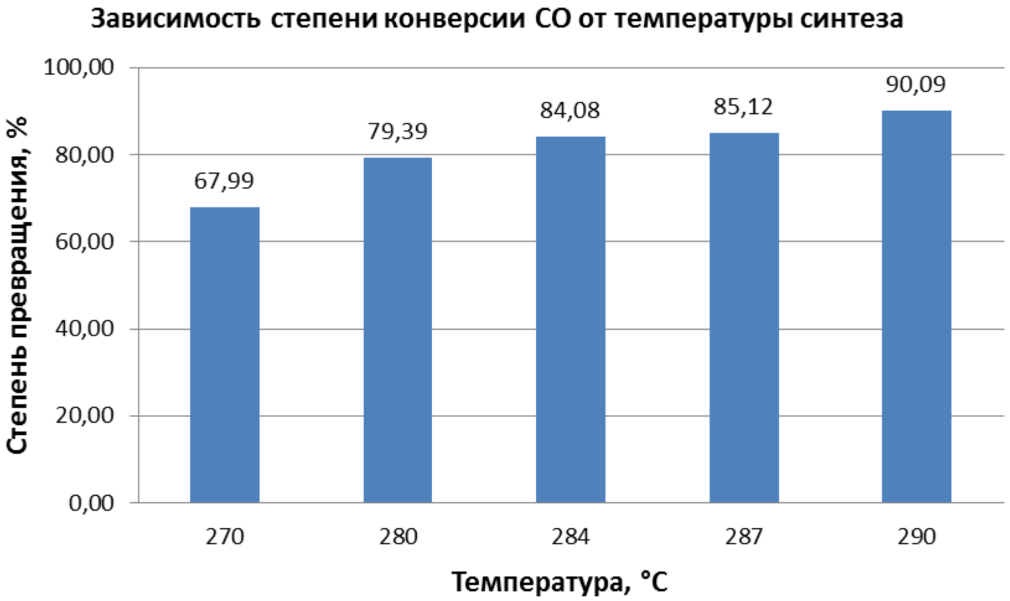


Рисунок 2.4 – Зависимость степени конверсии СО от температуры синтеза

В данной графической зависимости показано изменение степени превращения от температуры. С увеличением температуры степень конверсии увеличивается. Максимальная степень конверсии достигается при 290 °С и составляет 90 % это является очень высоким показателем. Проанализировав литературные источники по данному процессу выяснилось что максимальная степень превращения, которая достигалась на лабораторных проточных установках составляла всего 25%.

Также при увеличении степени конверсии увеличивается содержание побочного продукта CO_2 что является нежелательным. В дальнейшем ему сложно найти применение (в качестве заводского газа и при переработке угля). Результаты представлены на рисунке 2.5.

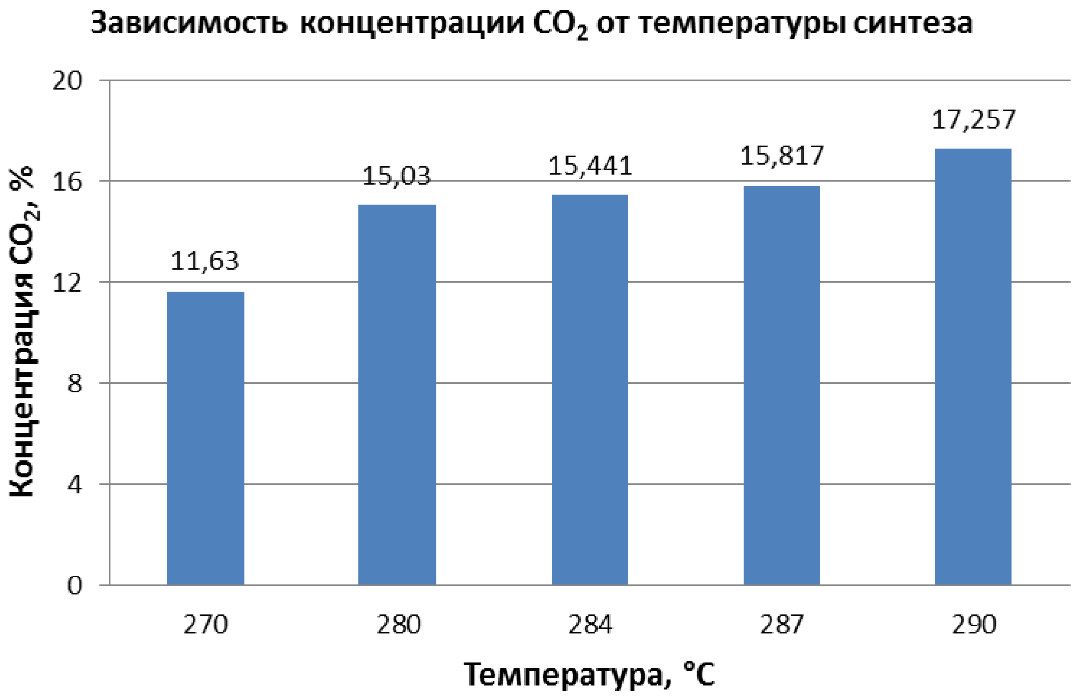


Рисунок 2.5 – Зависимость концентрации CO_2 от температуры синтеза.

При температуре 290 °С содержание СО составляет 17 % что является достаточно большим показателем.

Также были исследованы результаты при следующих соотношениях 1,5:1 и 1:1.

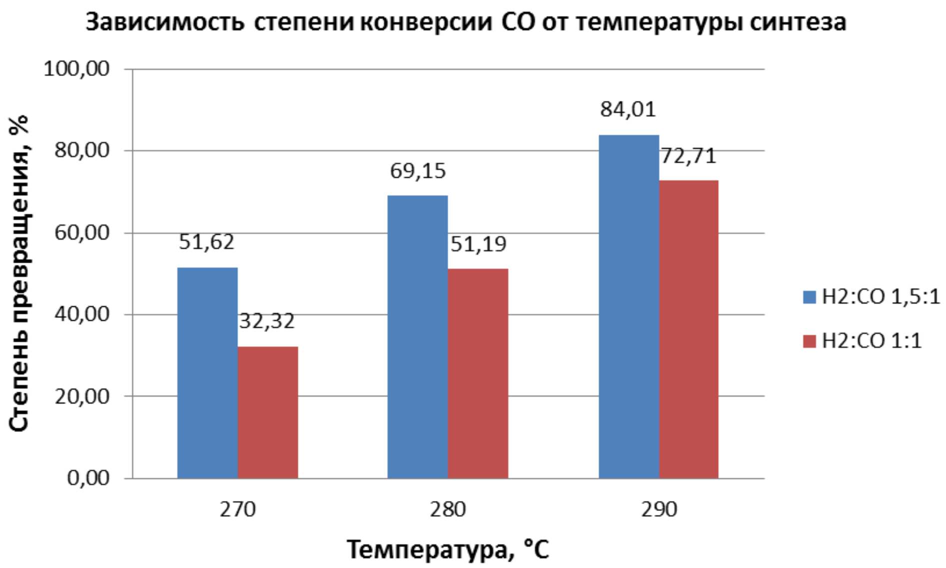


Рисунок 2.6 – Зависимость степени превращения конверсии СО от температуры синтеза

В данном случае наблюдается аналогичная зависимость при увеличении температуры степень конверсии увеличивается. Максимальная степень конверсии достигается при 290 °С и составляет 84 %. При этом увеличивается и содержание CO_2. Данные представлены на рисунке 2.7.

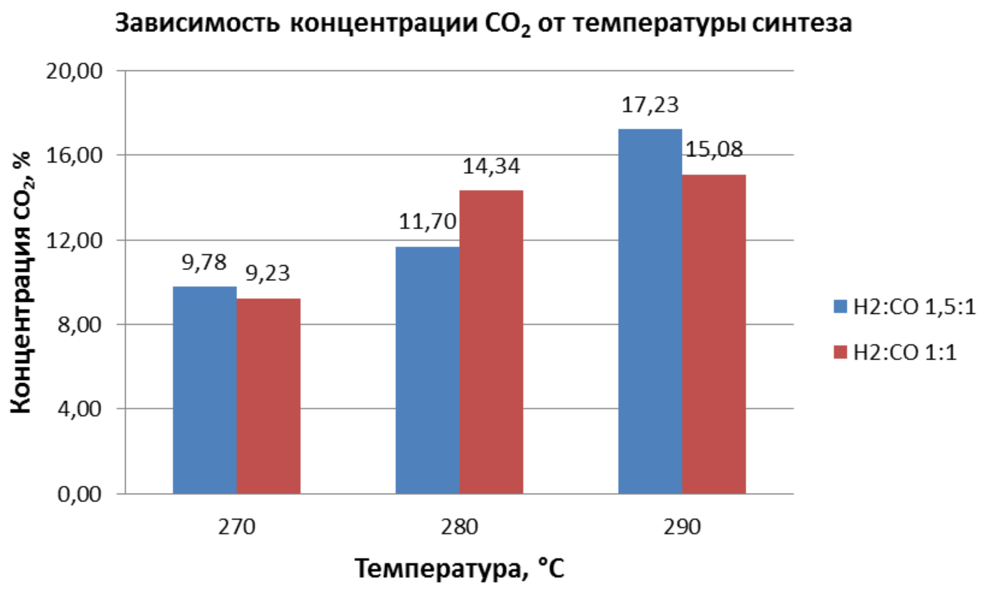


Рисунок 2.7 – Зависимость концентрации CO_2 от температуры синтеза

Уменьшение количества водорода в исходной смеси приводит к зауглероживанию поверхности катализатора, что негативно сказывается на его активности. При уменьшении соотношения до значения 1:1 значительно снижается конверсия СО и выход жидких продуктов. Температурный интервал так же подтверждается экспериментальными исследованиями, проведенными ранее: ниже 250 °С активность катализатора значительно снижается, и степень превращения СО падает до 10 %. При повышении температуры 280 – 290 °С степень конверсии СО увеличивается до 90 %, но при этом также увеличивается выход побочных продуктов – диоксида углерода и метана. Таким образом, в данной работе исследовался температурный интервал 250 – 280 °С.

На первом этапе для проведения длительного исследования описанным ранее методом был подготовлен катализатор УДП-Fe в среде монооксида углерода с зерном 0,5-1 мм. Опыт проводился в течение 95 часов без слива жидких продуктов с периодическим проведением анализа отходящих из сепаратора газов (1 раз в час). Суммарный расход реагентов составлял 300 мл/мин, давление колебалось в пределах 11-11,7 бар. Температура слоя катализатора поддерживалась в пределах 280 – 285 °С.

В течение всего опыта активность катализатора оставалась на высоком уровне, без каких либо признаков дезактивации. За весь период проведения опыта было получено 105,43 гр. жидкого, качественный и количественный анализ которого представлен в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Состав жидких продуктов синтеза.

Группа	Парафины	Изопарафины	Ароматика	Нафтены	Олефины	Оксигенаты	Итого
1	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017
2	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,004
3	0,234	0,000	0,000	0,000	0,022	0,026	0,282
4	0,966	0,047	0,000	0,000	0,502	0,002	1,517
5	2,583	0,367	0,000	0,019	1,388	0,000	4,357
6	5,082	1,343	0,114	0,135	3,433	0,001	10,108
7	7,815	1,914	0,561	0,317	4,093	0,000	14,700
8	9,435	4,883	1,012	2,057	1,399	0,000	18,787
9	8,327	6,449	1,533	1,318	1,641	0,000	19,267
10	6,600	2,098	1,147	0,352	0,515	0,000	10,712
11	5,167	0,000	2,159	0,017	0,000	0,000	7,344
12	0,315	0,280	3,981	0,000	0,000	0,000	4,575
13	0,279	0,261	0,000	0,000	0,000	0,000	0,540
14	4,255	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,255
15	3,536	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	3,536
Итого	54,610	17,641	10,508	4,216	12,992	0,033	100

Из полученных результатов можно сделать вывод, что разработанный катализатор показывает наибольшую селективность к углеводородам парафинового строения – 55% масс – с количеством атомов углерода от 7 до 14. Это не характерно для железных катализаторов синтеза Фишера-Тропша и объясняется особенностями поверхностности, сформировавшейся в процессе электрического взрыва проводника, и составом активных фаз катализатора. Соотношение углеводородов парафинового и изопарафинового строения достаточно низкое – 1 к 3, что позволяет сделать вывод о низком октановом числе получаемой смеси углеводородов. Разработанный катализатор проявляет достаточно высокую селективность к олефинам с числом атомов углерода от 5 до 9, что согласуется с общими представлениями о катализе в синтезе Фишера-Тропша.

Фракционный состав жидких продуктов, рассчитанный на основе хроматографического анализа, представлен в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Фракционный состав жидкого продукта

Отгон, %	Температура, °C
0,5	39,334
5	65,207
10	76,699
15	86,420
20	92,767
25	99,092
30	105,580
35	110,600
40	115,609
45	120,707
50	125,895
55	131,561
60	137,383
65	143,310
70	149,898
75	160,373
80	171,150
85	209,057
90	239,404
95	265,676
98	274,713
99,5	279,283

Исходя из фракционного состава жидкого продукта синтеза, можно сделать вывод, что в данном случае продукт состоит из смеси бензиновой и дизельной фракций, с преобладанием компонентов, выкипающих до температуры 240°C. Таким образом, исходя из качественного и количественного анализа жидкого продукта синтеза можно сделать вывод, что прямое использование полученной смеси жидких углеводородов в качестве топлива без дополнительного облагораживания не является возможным в связи с низким октановым числом и относительно тяжелым фракционным составом. При варьировании технологических условий синтеза возможно изменение качественного состава получаемых продукций вплоть до получения с высокой селективностью фракции олефинов C_2–C_4.

Качественный и количественный анализ газообразных продуктов синтеза показал, что в смеси преобладают углеводороды предельного строения. Высокие концентрации побочных продуктов – диоксида углерода и метана – объясняются температурным интервалом, в котором осуществлялся эксперимент. При уменьшении температуры до 250 °С концентрация CO_2 снижается до 1 % масс, но при этом снижается и общая степень конверсии СО, до 20 %. Данные результаты позволяют сделать вывод о том, что при промышленной реализации процесса с использованием разработанной каталитической системой целесообразна организация возврата в реактор непрореагировавших СО и H_2.

На втором этапе эксперимента проводилось исследование каталитической активности порошка, полученного на основе сплава ВК6. Данный порошок не было необходимости подвергать прессованию, так как в результате электрического взрыва проводника с последующим разделением продуктов выделялась целевая фракция, пригодная к исследованию на каталитической установке.

Известно, что катализаторы синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта не проявляют достаточно активности и подвержены быстрому зауглероживанию поверхности при низкой концентрации водорода в исходной смеси, поэтому для данных порошков проводились исследования только при соотношении H_2:СО 2:1.

Анализ температурного профиля показал, что синтез жидких углеводородов на каталитической системе, основанной на порошке ВК-6, начинается при температуре 340 °С. Повышение температуры не приводит к значительному росту степени конверсии и увеличению концентрации побочных продуктов, что объясняется высоким временем контакта сырья с катализатором и недостатками в обработке исходного порошка. Во всех случаях общая степень конверсии монооксида углерода за один проход не поднималась выше 10%. Концентрации побочных продуктов синтеза – диоксида углерода и метана представлены на рисунке 2.8.

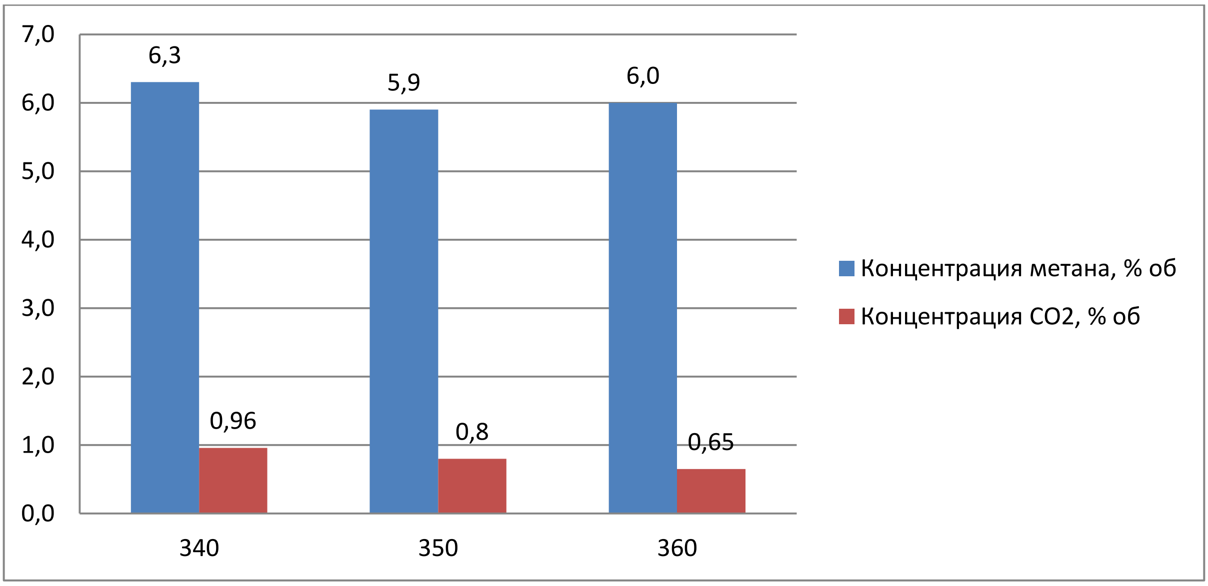


Рисунок 2.8 – Концентрации побочных продуктов синтеза.

В получаемом жидком продукте синтеза преобладают углеводороды с температурой кипения до 320 °С. Компонентный анализ продуктов синтеза представляется достаточно сложным в связи с отсутствием необходимого оборудования, но первоначальные исследования показали, что в смеси углеводородов преобладают углеводороды парафинового ряда.

Выводы

1. Электровзрывные порошки железа, полученные методом электрического взрыва проводника, обладают высокой каталитической активностью в достаточно широком интервале температур от 250 до 290°С. И пригодны для синтеза жидких углеводородов.

2. Общая степень конверсии монооксида углерода за один проход может достигать значения 90 % при температуре 290°С, но при этом в газообразных продуктах синтеза преобладают побочные соединения, такие как метан и диоксид углерода.

3. Жидкие продукты синтеза на железных катализаторах состоят из углеводородов с числом атомов углерода от 4 до 15, преобладают углеводороды парафинового строения. Концентрация оксигенатов составляет около 12 %.

4. Каталитические системы, полученные на основе порошка ВК-6, обладают некоторой каталитической активностью, при этом характеризуются низкой степенью конверсии монооксида углерода за один проход и низкими концентрациями побочных продуктов в получаемой смеси газов.

5. В ходе выполнения работы был проведен сравнительный анализ интегральных показателей эффективности на основании которого можно говорить о том, что данная работа является экономичной и ресурсоэффективной.

6. С точки зрения социальной ответственности был проведен анализ вредных веществ и производственных факторов, учтены выбросы в окружающую среду, пожаро- и взрывобезопасность рабочего места, а также чрезвычайные ситуации.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ41	Полонской Марине Сергеевне

Институт	ИПР	Кафедра	ХТТ
Уровень образования	Магистратура	**Направление/специальность**	Химическая технология/Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:	
1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	*Бюджет научного исследования составляет 627334 руб.*
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	*Коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды – 30%*
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	*1.1 Потенциальные потребители результатов исследования* *1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения* *1.3. SWOT – анализ*
2. Разработка устава научно-технического проекта	*2.1. Устав проекта* *2.2. Организационная структура проекта*
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	*- План проекта (календарный план НТИ)* *- Бюджет проекта исследования (планируемые затраты на выполнения НТИ)* *- Организационная структура проекта (выбор организационной структуры научного проекта)*
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	*4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования*

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

1. *Оценка конкурентоспособности технических решений*
2. *Матрица SWOT*
3. *Оценка степени готовности проекта к коммерциализации*
4. *Организационная структура проекта*
5. *Календарный план-график проведения НИОКР*
6. *Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта*

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Криницына З. В.	к.т.н		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ41	Полонская Марина Сергеевна		

3. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

3.1 Потенциальные потребители результатов исследования

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

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

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга). Можно применять географический, демографический, поведенческий и иные критерии сегментирования рынка потребителей, возможно применение их комбинаций с использованием таких характеристик, как возраст, пол, национальность, образование, любимые занятия, стиль жизни, социальная принадлежность, профессия, уровень дохода.

Целесообразно выбрать два наиболее значимых критерия: размер компании и отрасль, по которым будет производиться сегментирование рынка.

Таблица 3.1 – Карта сегментирования рынка

		Отрасль	
		Газодобывающие предприятия	Нефтегазодобывающие предприятия
Размер компании	Крупные		
	Средние		
	Мелкие		

Sasol	Chevron	ExxonMobil	Oxford Catalyst

Как видно из таблицы 3.1, наиболее перспективным сегментом в отраслях газодобычи и нефтедобычи для формирования спроса является сегмент крупных и средних нефтедобывающих компаний.

3.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим конкурентам. В настоящий момент в России можно выделить лишь два наиболее влиятельных предприятий-конкурентов в области разработок и производства катализаторов для получения синтетических углеводородов по методу Фишера-Тропша: АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» (Иркутская область), ООО «ИНФРА» (г. Москва).

В таблице 3.2 приведена оценочная карта, включающая конкурентные технические разработки в области производства катализаторов ФТ.

Таблица 3.2 – Оценочная карта

Критерии оценки	**Вес критерия**	**Баллы**			**Конкуренто-способность**		
		$Б_ф$	$Б_{к1}$	$Б_{к2}$	$К_ф$	$К_{к1}$	$К_{к2}$
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии катализатора							
1. Производительность катализатора	0,3	4	4	5	1,2	1,2	1,5
2. Срок службы катализатора	0,3	4	4	5	1,2	1,2	1,5
Экономические критерии оценки эффективности							
3. Цена	0,2	5	4	3	1	0,8	0,6

Продолжение таблицы 3.2

4. Конкурентоспособность продукта	0,1	5	4	4	0,5	0,4	0,4
5. Финансирование научной разработки	0,1	3	5	5	0,3	0,5	0,5
Итого:	**1**				**4,2**	**4,1**	**4,5**

$Б_ф$ – продукт проведенной исследовательской работы;

$Б_{к1}$ – «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»;

$Б_{к2}$ – «ИНФРА».

Таким образом, на основании таблицы 3.2 можно сделать вывод, что разработанный в ходе исследовательской работы катализатор может составить серьезную конкуренцию уже имеющимся на российском рынке производителям. Главными преимуществами данной разработки является довольная высокая производительность и срок службы при относительно низкой цене.

3.3 SWOT-анализ

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

На основе анализа, проведенного в предыдущих разделах бакалаврской работы был составлен SWOT-анализнаучно-исследовательского проекта. Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Матрица первого этапа SWOT-анализа

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1.Высокое качество получаемой продукции С2. Возможность дальнейшей переработки продуктов в синтетические моторные топлива С3. Экологичность получаемой продукции С4.Квалифицированный персонал С5. Тепловая энергия, получаемая как побочный продукт, может быть востребована на рынке	**Слабые стороны научно-исследовательского проекта:** Сл1. Значительные потери исходного сырья при преобразовании газа в циклах химических превращений. Сл2. Проблемы с выделением и утилизацией тепла Сл3. Реализация проекта требует значительных инвестиций и сопряжена с длительным сроком окупаемости. Сл4. Большой срок поставок материалов и комплектующий, используемые при проведении научного исследования
Возможности: В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2. Возможность привлечения инвестиций на проведение научно-исследовательских работ В3. Повышение стоимости конкурентных разработок		
Угрозы: У1. Техническая и технологическая сложность реализации научно-исследовательского проекта У2. Отсутствие спроса на новые технологии производства У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства		

На втором этапе SWOT-анализа строятся интерактивные матрицы, которые представлены в таблицах 3.4, 3.5, 3.6, 3.7.

Таблица 3.4 – Интерактивная матрица «Сильные стороны и возможности»

Сильные стороны проекта						
		С1	С2	С3	С4	С5
Возможности проекта	В1	+	+	+	+	-
	В2	+	+	0	+	+
	В3	+	-	0	0	0

Таблица 3.5 – Интерактивная матрица «Слабые стороны и возможности»

Слабые стороны проекта					
		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
Возможности проекта	В1	-	-	-	0
	В2	-	-	-	0
	В3	0	0	+	0

Таблица 3.6 – Интерактивная матрица «Сильные стороны и угрозы»

Сильные стороны проекта						
		С1	С2	С3	С4	С5
Угрозы	У1	+	+	+	-	+
	У2	+	+	+	-	+
	У3	-	-	-	-	-

Таблица 3.7 – Интерактивная матрица «Слабые стороны и угрозы»

Слабые стороны проекта					
		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
Угрозы	У1	-	-	-	-
	У2	-	-	+	-
	У3	-	-	+	+

Таким образом, в рамках третьего этапа может быть составлена итоговая матрица SWOT-анализа (таблица 3.8).

Таблица 3.8–Итоговая матрица SWOT-анализа

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Высокое качество получаемой продукции С2. Возможность дальнейшей переработки продуктов в синтетические моторные топлива С3. Экологичность получаемой продукции С4.Квалифицированный персонал С5. Тепловая энергия, получаемая как побочный продукт, может быть востребована на рынке	**Слабые стороны научно-исследовательского проекта:** Сл1. Значительные потери исходного сырья при преобразовании газа в циклах химических превращений. Сл2. Проблемы с выделением и утилизацией тепла Сл3. Реализация проекта требует значительных инвестиций и сопряжена с длительным сроком окупаемости. Сл4. Большой срок поставок материалов и комплектующий, используемые при проведении научного исследования
Возможности: В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2. Возможность привлечения инвестиций на проведение научно-исследовательских работ В3. Повышение стоимости конкурентных разработок	Создание недорого, конкурентоспособного способного железного катализатора для получения высококачественных синтетических жидких топлив	Ввиду значительных затрат на внедрение результатов НИР в промышленность и долгим сроком окупаемости проекта, возможно увеличение стоимости данной разработки
Угрозы: У1. Техническая и технологическая сложность реализации научно-исследовательского проекта У2. Развитая конкуренция технологий производства У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства	Высокое качество и экологичность получаемой продукции, привлечение к работе высококвалифицированного персонала, эффективное использование побочно выделяющегося тепла может снизить влияние данных угроз	При задержках в поставках используемых материалов и одновременном развитии конкуренции технологии обогащения есть риски потери занятой ниши рынка. При добавлении к этому несвоевременного финансового обеспечения угроза потери рынка значительно возрастает

3.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На любой стадии жизненного цикла научной разработки полезно оценивать степень ее готовности к коммерциализации и уровень собственных знаний для ее проведения. В таблице 3.9 отразим показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта.

При проведении анализа по таблице по каждому показателю ставится оценка по пятибалльной шкале. Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$Б_{сум} = \sum Б_i \, , \qquad (3.1)$$

где $Б_{сум}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

$Б_i$ – балл по i-му показателю.

Таблица 3.9 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
Определен имеющийся научно-технический задел	5	4
Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	3
Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	5
Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	5	5
Определены авторы и осуществлена охрана их прав	3	3
Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	4	4
Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	4

Продолжение таблицы 3.9

Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	3
Определены пути продвижения научной разработки на рынок	4	4
Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	4
Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	3	3
Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	4	4
Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	5	4
Имеется команда для коммерциализации научной разработки	5	5
Проработан механизм реализации научного проекта	5	5
ИТОГО БАЛЛОВ	63	60

Значение $Б_{сум}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Так как в данном случае, значение $Б_{сум}$ получилось от 75 до 60, то такая разработка считается перспективной, а знания разработчика достаточными для успешной ее коммерциализации.

Успешное развитие разработки катализаторов Фишера-Тропша сильно повлияет на развитие нефтеперерабатывающего комплекса. Они располагают мощной базой технологий, высококвалифицированными кадрами и богатым научным потенциалом. Однако каждой из компаний необходимо вкладывать значительные ресурсы в разработку катализаторов, также не обойтись без участия государства в финансировании данной разработки.

3.4.1 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

На основании анализа методов коммерциализации проекта, а также с учётом степени готовности разработки, для успешного продвижения железных катализаторов процесса синтеза Фишера-Тропша наиболее эффективным методом является инжиниринг, так как уже на данной стадии имеются предприятия – партнёры, заинтересованные в разработке и внедрении данного проекта.

3.5 Инициация проекта

В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать, и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта.

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

Устав научного проекта имеет следующую структуру:

- **Цели и результат проекта.** В данном разделе приведем информацию о заинтересованных сторонах проекта, иерархии целей проекта и критериях достижения целей. Информацию по заинтересованным сторонам проекта представим в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	**Ожидание заинтересованных сторон проекта**
Министерство науки и образования РФ	Выполнения контрактных обязательств

В таблице 3.11 представим информацию о иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 3.11 – Цели и результат проекта

Цели проекта	Исследовать каталитическую активность ультрадисперсных порошков для синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша
Ожидаемые результаты проекта:	Получение оптимального технологического режима при максимальном выходе целевого продукта
Критерии приемки результата проекта:	Длительная служба катализатора при максимальном выходе целевого продукта
Требования к результату проекта:	Длительный срок службы катализатора; Высокий выход продута; Чистота продукта; Низкая трудозатратность синтеза

- **Организационная структура проекта.** На данном этапе работы решаются следующие вопросы: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определить роль каждого участника в данном проекте, а также прописать функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте. Эту информацию представим в табличной форме (таблица 3.12).

Таблица 3.12 - Рабочая группа проекта

ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо-затраты, час.
Попок Е.В., НИ ТПУ, Доцент	Руководитель магистерской диссертации от НИ ТПУ	Координирует деятельность магистранта	96
Криницына З.В., НИ ТПУ, Доцент	Эксперт проекта	Координирует деятельность магистранта при выполнении раздела финансовый менеджмент	12
Чулков Н.А., НИ ТПУ, Доцент, начальник центра “Безопасность образовательного учреждения”	Эксперт проекта	Координирует деятельность магистранта при выполнении раздела социальная ответственность	12

Продолжение таблицы 3.12

Сыскина А.А., НИ ТПУ, Доцент	Эксперт проекта	Координирует деятельность магистранта при выполнении раздела на иностранном языке	10
Полонская М.С., НИ ТПУ, студент	Магистрант	Выполняет работы по проекту	1200
ИТОГО:			1330

- **Ограничения и допущения проекта**

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а так же «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованны в рамках данного проекта. Ограничения проекта отображены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Ограничения проекта

Фактор	**Ограничения/допущения**
Бюджет проекта	
Источник финансирования	Министерство науки и образования РФ
Сроки проекта	
Дата утверждения плана управления проектом	01.10.2015
Дата завершения проекта	01.06.2016

3.6 Планирование научно-исследовательских работ

3.6.1 План проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта. Линейный график представляется в виде таблицы 3.14.

Таблица 3.14 – Календарный план проекта

Код работы	Название	Длит-ть, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	Составление и утверждение задания	5	10.02.2016	14.02.2016	Попок Е.В.
2	Подбор и изучение теоретических материалов, соответствующих теме задания	8	15.02.2016	22.02.2016	Полонская М.С.
	Выбор направления исследований	3	23.02.2016	27.02.2016	Попок Е.В. Полонская М.С.
	Патентный поиск	2	28.02.2016	29.02.2016	Полонская М.С.
	Календарное планирование работ по теме	2	1.03.2016	02.03.2016	Попок Е.В. Полонская М.С.
3	Проведение теоретических расчетов и обоснований	9	03.03.2016	11.03.2016	Полонская М.С.
	Проведение экспериментов	33	12.03.2016	13.04.2016	Полонская М.С.
	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими мсследованиями	16	14.04.2016	29.04.2016	Полонская М.С.
4	Оценка эффективности полученных результатов	5	30.05.2016	04.05.2016	Попок Е.В. Полонская М.С.
	Анализ результатов	11	05.05.2016	15.05.2016	Попок Е.В. Полонская М.С.
	Оформление дипломной работы	16	16.05.2016	31.05.2016	Попок Е.В. Полонская М.С.
Итого:		110	12.02.2016	31.05.2016	

На основе таблицы 3.14 построим календарный план-график в таблице 3.15 с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени дипломирования.

Таблица 3.15 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Вид работ	Исполнители	T_{ki}, кал. дн	Продолжительность выполнения работ										
			февр		март			апрель			май		
			2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Составление и утверждение задания	Руководитель	5											
Подбор и изучение теоретических материалов, соответствующих теме задания	Магистр	9											
Выбор направления исследований	Руководитель Магистр	3											
Календарное планирование работ по теме	Руководитель Магистр	2											
Изучение литературы и составление формализованной схемы превращения	Магистр	8											
Разработка математической модели	Магистр	9											
Расчет на разработанной модели	Магистр	7											
Сопоставление результатов экспериментов с результатами расчета	Магистр	7											
Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель Магистр	4											
Анализ результатов	Руководитель Магистр	11											
Оформление дипломной работы	Руководитель Магистр	16											

– руководитель – магистр

3.7 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты НТИ;
- затраты на специальное оборудование для научных исследований
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы.

3.7.1 Расчет материальных затрат НТИ

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$З_{м} = (1 + k_{T}) \cdot \sum_{i=1}^{m} Ц_{i} \cdot N_{расхi} , \qquad (3.2)$$

где m – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования; $N_{расхi}$ – количество материальных ресурсов i-го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования; $Ц_i$ – цена приобретения единицы i-го вида потребляемых материальных ресурсов; k_T – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

Материальные затраты, необходимые для данного НТИ, представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество			Цена за ед., с НДС руб.			Затраты на материалы, (**З_м**), руб.		
		Исп. 1	Исп. 2	Исп.3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
УДП порошок железа	кг.	1	1	1	550	550	550	632	632	632
Баллон с N_2	шт.	1	1	1	3000	5896	5896	3450	6780	6780
Баллон с H_2	шт.	1	1	1	3500	6250	6250	4025	6875	6875
Баллон с CO	шт.	1	1	1	3500	6431	6431	4025	7396	7396
Поливиниловый спирт	кг.	1	0	0	510	0	0	587	0	0
Поливинилпирролидон	кг.	0	1	0	0	2835	0	0	3260	0
Полиэтиленоксд	кг.	0	0	1	0	0	400			460
Итого								12719	24943	22143

3.7.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных исследований

Расчет затрат на приобретение специального оборудования для проведения исследований приведены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Затраты на приобретение спецоборудования

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, руб.	Сумма амортизационных отчислений,,руб.
1.	Лабораторная каталитическая установка	1	3000000	187500
2.	Газовый хроматограф	1	1000000	100000
Итого				**287500**

Для оборудования нужно рассчитать величину годовой амортизации по следующей формуле:

$$А_{год} = \frac{С_{перв}}{Т_{пи}}, \qquad (3.3)$$

где $С_{перв}$– первоначальная стоимость, руб.; $Т_{пи}$– время полезного использования, год.

Результаты расчетов приведены в таблице 4.17.

3.7.3 Основная заработная плата исполнителей темы

Для расчета основной заработной платы используем месячный оклад руководителя, консультанта ЭЧ, консультанта СО.

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НТИ, (включая премии и доплаты) и дополнительную заработную плату. Также включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 – 30 % от тарифа или оклада:

$$З_{зп} = З_{осн} + З_{доп}\,, \qquad (3.4)$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата; $З_{доп}$ – дополнительная заработная плата (12 – 20 % от $З_{осн}$).

Основная заработная плата ($З_{осн}$) руководителя от предприятия рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot Т_р , \qquad (3.5)$$

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{дн} = \frac{З_м \cdot М}{F_д} , \qquad (3.6)$$

где $З_м$ – месячный должностной оклад работника, руб.;М – количество месяцев работы без отпуска в течение года;$F_д$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно – технического персонала, раб. дни.

В таблице 3.18 приведен баланс рабочего времени каждого работника НТИ.

Таблица 3.18 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Консультант ЭЧ	Консультант СО
Календарное число дней	365	365	365
Количество нерабочих дней выходные/праздничные дни:	118	118	118
Потери рабочего времени отпуск: невыходы по болезни:	 0 0	 0 0	 0 0
Действительный годовой фонд рабочего времени	247	247	247

Месячный должностной оклад работника: (3.7)

$$З_м = З_{тс} \cdot (1 + k_{пр} + k_д) \cdot k_р ,$$

где $З_{тс}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.; $k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от $З_{тс}$); $k_д$ – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5; $k_р$ – районный коэффициент, для Томска равный 1,3.

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Расчет основной заработной платы

Категория	$З_{тс}$, руб.	$k_д$	$k_р$	$З_м$, руб	$З_{дн}$, руб.	$Т_р$, раб. дн.	$З_{осн}$, руб.
Руководитель							
ППС3	23264,9	0,35	1,3	49903	2263	11	24891
Консультант ЭЧ							
ППС3	23264,9	0,35	1,3	49903	2263	1,4	3168
Консультант СО							
ППС4	33162,9	0,35	1,3	71134	3226	1,4	4516

Общая заработная исполнителей работы представлена в таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Общая заработная плата исполнителей

Исполнитель	$З_{осн}$, руб.	$З_{доп}$, руб.	$З_{зп}$, руб.
Руководитель	24891	3734	28625
Консультант ЭЧ	3168	475	3643
Консультант СО	4516	677	5193

3.7.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

В данной статье расходом 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:

$$З_{внеб} = k_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{доп}), \qquad (3.8)$$

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

На 2016г. 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 2016 году водится пониженная ставка – 20%.

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.
Руководитель проекта	24891	3734
Консультант ЭЧ	3168	475
Консультант СО	4516	677
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,20	
Итого:	**7492,2**	

3.7.5 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$З_{накл} = k_{нр} \cdot (суммастатей\ 1 \div 5), \qquad (3.9)$$

где $k_{нр}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов $k_{нр}$ допускается взять в размере 16%. Результаты расчета накладных расходов на НТИ приведены в таблице 19.

3.7.6 Бюджет затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы (темы) является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект приведен в таблице 3.22.

Таблица 3.22 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.			Примечание
	Исп.1	Исп.2	Исп.3	
1. Материальные затраты НТИ	12719	24943	22143	Таблица 3.16
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	287500	287500	287500	Таблица 3.17
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	32575	32575	32575	Таблица 3.19
4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	4886	4886	4886	Таблица 3.19
5. Отчисления во внебюджетные фонды	7492,2	7492,2	7492,2	Таблица 3.21
6. Накладные расходы	55228	57183	56735	16 % от суммы ст. 1-5
7. Бюджет затрат НТИ	400400	414579	411331	Сумма ст. 1-6

На основании таблицы 3.22 можно сделать вывод, что основные затраты НТИ приходятся на специальное оборудование для проведения экспериментальных работ.

3.8 Организационная структура проекта

В качестве организационной структуры магистерской диссертации выберем проектную структуру. Проектные структуры управления комплексными видами деятельности требуют непрерывной координации квалифицированных сотрудников различных функциональных и линейных подразделений при жестких ограничениях по срокам, качеству работ и затратам на материальные, финансовые и трудовые ресурсы. На рисунке 3.1 отразим организационную структуру проекта.

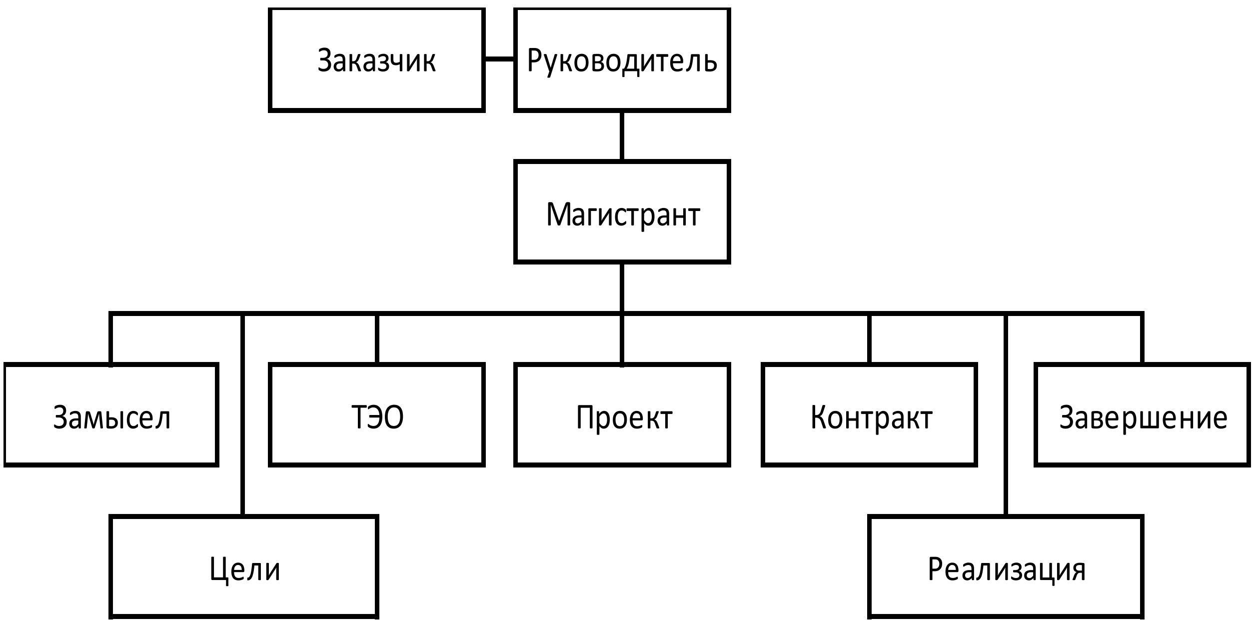


Рисунок 3.1 – Проектная структура научного исследования

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

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

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{исп.i} = \frac{Ф_{pi}}{Ф_{max}}, \qquad (3.10)$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.i}}$ – интегральный финансовый показатель разработки; $Ф_{pi}$ – стоимость *i*-го варианта исполнения; $Ф_{max}$ – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта.

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

$$\mathrm{I}_{\mathrm{pi}} = \sum a_i \cdot b_i, \qquad (3.11)$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i-го варианта исполнения разработки; a_i – весовой коэффициент *i*-го варианта исполнения разработки; b_i^a, b_i^p – бальная оценка *i*-го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания.

Таблица 3.23 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения

Объект исследования / Критерии	Весовой коэффициент параметра	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,1	5	4	3
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	5	4	4
3. Помехоустойчивость	0,15	4	4	4
4. Энергосбережение	0,20	4	4	4
5. Надежность	0,25	4	5	5
6. Материалоемкость	0,15	5	3	3
ИТОГО	1	4,4	4,1	4

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ($I_{испi.}$)определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп.1} = \frac{I_{р-исп1}}{I_{финр}^{исп.1}}, \quad I_{исп.2} = \frac{I_{р-исп2}}{I_{финр}^{исп.2}} \text{ и т.д.} \tag{3.12}$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта (таблица 3.24) и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта ($Э_{ср}$):

$$Э_{ср} = \frac{I_{исп.1}}{I_{исп.2}} \tag{3.13}$$

Таблица 3.24 –Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,51	1	0,89
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,4	4,1	4
3	Интегральный показатель эффективности	8,6	4,1	4,5
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	2	0,9	1

Вывод: сравнительный анализ интегральных показателей эффективности показывает, что предпочтительным является первый вариант исполнения, так как данный вариант исполнения является наиболее экономичным и ресурсоэффективным.

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

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ41	Полонской Марине Сергеевне

Институт	Природных ресурсов	Кафедра	ХТТ
Уровень образования	магистратура	**Направление/специальность**	Химическая технология/Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования и область его применения	Каталитическая активность ультрадисперсных порошков в синтезе жидких углеводородов из СО и H_2. Получение жидких углеводородов при использовании железного катализатора проводилось по методу Фишера-Тропша. Данный метод относится к GTL-технологиям, а его принципиальное значение – производство синтетических углеводородов для использования в качестве синтетического смазочного масла или синтетического топлива.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Производственная безопасность	**Анализ вредных факторов проектируемой производственной среды** 1.1 ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей среды». 1.2 СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. 1.3 ГОСТ 12.4.021-75. Системы вентиляционные. Общие требования. 1.4 СП 52.13330.2011 Естественное и искусственное освещение. 1.5 ГОСТ 12.1.003–83 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности. **Анализ опасных факторов проектируемой произведённой среды** 1.1 ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие

	требования и номенклатура видов защиты 1.2 22.07.2013 г. №123 – ФЗ. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.
2. Экологическая безопасность:	При синтезе Фишера-Тропша возможны некоторые вредные воздействия на воздушную среду, воду и может произойти загрязнение почвы. Во избежание таких загрязнений проводится ряд мер по их предотвращению: сбор, хранение и специальная утилизация жидких и твердых органических и неорганических отходов.
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	К чрезвычайным ситуациям в лаборатории относится возникновение пожара на рабочем месте. В случае возникновения ЧС предусмотрены первичные средства пожаротушения: огнетушители ОХП-10 и ОУ-5 для тушения электрооборудования.
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:	Организация рабочего места в лаборатории и правила работы

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	

Задание выдал консультант:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ41	Полонская Марина Сергеевна		

4. **Социальная ответственность**

Социальная ответственность – ответственность организации за воздействие ее решений и деятельности на общество и окружающую среду через прозрачное и этичное поведение, которое содействует устойчивому развитию, включая здоровье и благосостояние общества; учитывает ожидания заинтересованных сторон; соответствует применяемому законодательству и согласуется с международными нормами поведения; интегрировано в деятельность всей организации и применяется в ее взаимоотношениях [31].

Развитие новых областей науки и техники, использование в технологических процессах высоких и сверхнизких температур, больших давлений и глубокого вакуума, а также электроэнергии и т.п. Химическое производство относится к отраслям промышленности, которые представляют собой потенциальную и реальную опасность профессиональных отравлений и заболеваний.

Техника безопасности, противопожарная техника и промышленная санитария имеют чрезвычайно большое значение в химической промышленности.

На предприятиях химической промышленности техника безопасности и противопожарная техника неотделимы от производственного процесса. Наряду с инструкциями по производственным процессам столь же обязательны инструкции по технике безопасности и противопожарной технике, а также технологический регламент. Кроме подробного описания свойств сырья, полупродуктов и готового продукта, характеристики основных и побочных химических процессов, описания аппаратуры и т.д. [32]

В целях проведения специальной оценки условий труда по исследованию (испытанию) и измерению подлежат следующие вредные и (или) опасные факторы производственной среды:

1) физические факторы - аэрозоли преимущественно фиброгенного действия, шум, инфразвук, ультразвук воздушный, вибрация общая и локальная, неионизирующие излучения (электростатическое поле, постоянное

магнитное поле, в том числе гипогеомагнитное, электрические и магнитные поля промышленной частоты (50 Герц), переменные электромагнитные поля, в том числе радиочастотного диапазона и оптического диапазона (лазерное и ультрафиолетовое), ионизирующие излучения, параметры микроклимата (температура воздуха, относительная влажность воздуха, скорость движения воздуха, инфракрасное излучение), параметры световой среды (искусственное освещение (освещенность) рабочей поверхности);

2) химические факторы - химические вещества и смеси, измеряемые в воздухе рабочей зоны и на кожных покровах работников, в том числе некоторые вещества биологической природы (антибиотики, витамины, гормоны, ферменты, белковые препараты), которые получают химическим синтезом и (или) для контроля содержания, которых используют методы химического анализа;

3) биологические факторы - микроорганизмы-продуценты, живые клетки и споры, содержащиеся в бактериальных препаратах, патогенные микроорганизмы - возбудители инфекционных заболеваний.

Условия труда по степени вредности и (или) опасности подразделяются на четыре класса - оптимальные, допустимые, вредные и опасные условия труда [2].

Согласно [33] обеспечение безопасности жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности является одним из национальных приоритетов в целях сохранения человеческого капитала и рассматривается их неразрывная связь с решением задач по улучшению условий и охраны труда, промышленной и экологической безопасности.

4.1 Анализ вредных веществ и производственных факторов

Независимо от проводимых работ в воздухе содержится доля вредных веществ, которая не должна превышать допустимые нормы концентрации [34].

В ходе научно-исследовательской работы по теме: «Исследование каталитической активности ультрадисперсных порошков в синтезе жидких углеводородов из CO и H_2» в лаборатории использовались вредные и опасные химические вещества, при несоблюдении мер безопасности способные причинить вред здоровью и даже угрозу жизни.

В соответствии с вышесказанным были получены следующие результаты исследований веществ, которые применялись непосредственно в научно-исследовательской работе:

Монооксид углерода – CO – бесцветный ядовитый газ без вкуса и запаха, легче воздуха, горюч. Вызывает отравление, и даже смерть.

Признаки отравления: головная боль и головокружение, отмечается шум в ушах, отдышка, сердцебиение, мерцание перед глазами, покраснение лица, общая слабость, тошнота; в тяжелых случаях судороги, потеря сознания, кома.

Первая помощь: вынести на свежий воздух, искусственная вентиляция легких, лобелин или кофеин под кожу, карбоксилаза внутривенно, ацизол внутримышечно.

Предельно-допустимая концентрация: 20 мг/м^3 .

Водород – H2 – легкий бесцветный газ, нетоксичен.

Азот – N2 – газ без цвета, вкуса и запаха, является основным компонентом воздуха, инертный, нетоксичен.

Для предотвращения загрязнения окружающей среды при работе с химическими веществами необходимо использовать средства коллективной защиты: вытяжные шкафы и средства индивидуальной защиты от химических факторов (халат, защитные очки, респиратор и перчатки).

В лаборатории всегда должно находиться не менее двух человек, для оказания первой медицинской помощи в случае аварии. В лаборатории обязательно находится аптечка.

Перед началом работы необходимо обязательное ознакомление с характеристикой исходных веществ и продуктов реакций.

В лаборатории запрещается оставлять без присмотра работающие установки, включенные электронагревательные приборы, открытые водопроводные краны.

4.2 Метеорологические условия рабочей среды

Метеорологические условия производственной среды определяют теплообмен организма, и оказывает существенное влияние на функциональное состояние различных систем организма, самочувствие, работоспособность и здоровье. Кроме того, нарушение теплообмена усугубляет действие на человека вредных веществ, вибрации и других факторов.

Основной принцип нормирования микроклимата - создание оптимальных условий для теплообмена тела человека с окружающей средой. В санитарных правилах и нормах [35] установлены величины параметров микроклимата, создающие комфортные условия. Эти нормы устанавливаются в зависимости от времени года, характера трудового процесса и характера производственного помещения.

В соответствии с [35] в лаборатории поддерживаются следующие параметры метеорологической среды:

температура воздуха зимой	от 17 до 22 °C
температура воздуха летом	до 28 °C
влажность воздуха	от 30 до 60 %
скорость движения воздушных потоков	от 0,2 до 0,5м/с

Для обеспечения нормальных метеорологических условий и поддержания теплового равновесия между теплом человека и окружающей средой в лаборатории проводится ряд мероприятий, основными из которых являются:

– использование устройства общеобменной вентиляционной системы для удаления избыточного тепла и влаги;
– использование кондиционера для поддержания необходимой температуры и влажности;
– введение центрального отопления в холодное время года.

4.3 Вентиляция

Основным параметром, определяющим характеристики вентиляционной системы, является кратность обмена, т.е. сколько раз в час сменится воздух в помещении.

В соответствии с [36] во всех помещениях предусмотрена естественная вентиляция.

Лаборатория кафедры ХТТ относится к помещениям второй категории высотой менее 6-8 метров и кратность воздухообмена более 3,2 $ч^{-1}$.

В лаборатории использована подача воздуха сверху вниз плоскими струями через перфорированные воздухораспределители или через щелевые выпуски.

4.4 Освещение лаборатории

Правильно спроектированное и рационально выполненное освещение производственных помещений оказывает положительное воздействие на работающих, способствует повышению эффективности и безопасности труда, снижает утомление и травматизм, сохраняет высокую работоспособность.

Естественное освещение

Поскольку естественный свет изменяется в зависимости от географической широты, времени года, часа и дня, состояния погоды, в лаборатории используется искусственное освещение. Коэффициент естественного освещения КЕО – 1,2 %.

Искусственное освещение

Для искусственного освещения помещения используются люминесцентные лампы белого и тепло – белого света. Минимальная освещенность рабочей поверхности искусственным освещением для лабораторного помещения исполнителя работы установлена на уровне 400 лк, коэффициент пульсации освещенности – не более 10% [37]. Для обеспечения нормируемых значений освещенности в помещении проводится чистка окон и осветительных приборов не реже двух раз в год и своевременная замена перегоревших ламп.

4.5 Шумы и вибрации

В настоящее время эксплуатация подавляющего большинства технологического оборудования неизбежно связана с возникновением шумов и вибраций различной частоты и интенсивности, оказывающих весьма неблагоприятное воздействие на организм человека.

Шумы

Для оценки действия шума на человека введено понятие уровня шума, измеренного в децибелах (дБ). Допустимые шумовые характеристики рабочих мест регламентируются [38]. В соответствии с требованиями [39] в лабораторном помещении для проведения экспериментальных работ допускается уровень шума до 80 дБ.

Уровень звукового давления в помещении лаборатории кафедры ХТТ составляет 50 Дб.

Вибрация

Гигиенические допустимые уровни вибрации регламентируются [40]. Нормируемые параметры вибрации - среднеквадратичные значения виброскорости в м/с или её логарифмические уровни в дБ в октавных полосах частот [41].

4.6 Охрана окружающей среды

Увеличивающееся влияние деятельности человека на окружающую среду стало одной из важнейших проблем, стоящих перед обществом.

Существует два подхода к проблеме защиты окружающей среды:

Путем максимально эффективной очистки свести к минимуму попадание вредных выбросов в окружающую среду,

Создать замкнутую безотходную технологическую систему.

Для научно-исследовательской лаборатории наиболее применим первый путь.

Все выбросы в канализацию подвергают обезвреживанию и очистке. Для этих целей все отработанные кислотные и щелочные сливы собираются в отдельную для каждого вида тару, затем подвергаются нейтрализации и только после этого они могут быть слиты в канализацию. Отработанные органические сливы собираются в специальную герметически закрытую тару, которую по мере заполнения отправляют на обезвреживание и утилизацию.

Сточные воды, которые содержат органические вещества и неорганические соли, условно можно отнести к промышленным стокам, подлежащим биологической очистке.

4.7 Производственная безопасность

4.7.1 Электробезопасность

Все современные лаборатории оснащены электрооборудованием. При нарушении правил эксплуатации или неисправности электрооборудования возникает опасность воздействия электрического тока на человека. Электробезопасность обеспечивается в соответствии с [42] и относится к особо опасной категории.

Все электрооборудование с напряжением свыше 36 В, а также оборудование и механизмы, которые могут оказаться под напряжением, должны быть надежно заземлены.

Основные опасности, обусловленные электрическим током:

1. Опасность напряжения прикосновения – при прикосновении человека к неизолированным токоведущим частям электроустановок, находящихся под напряжением.

2. Опасность напряжения перехода – при прикосновении человека к нетоковедущим металлическим частям электроустановок, находящихся под напряжением.

3. Опасность токов короткого замыкания.

Необходимыми мерами защиты, позволяющие обеспечить безопасность производства, являются исправное состояние заземления технологического, вентиляционного, электрического оборудования и трубопроводов, а также подготовленность персонала.

К работе в электроустановках допускаются лица, которые прошли инструктаж и обучение безопасным методам труда, проверку знаний правил безопасности и инструкций в соответствии с занимаемой должностью применительно к выполняемой работе с присвоением соответствующей квалификационной группы по технике безопасности.

4.7.2 Пожарная безопасность

Пожары при проведении лабораторных работ могут произойти от неисправности лабораторных, нагревательных приборов, неисправности нагревательных элементов, электрических проводов.

Согласно [43] к опасным факторам пожара, воздействующим на людей и имущество, относятся:

– пламя и искры;

– тепловой поток;

– повышенная температура окружающей среды;

– повышенная концентрация токсичных продуктов горения и термического разложения;

– пониженная концентрация кислорода;

– снижение видимости в дыму.

Все помещения лаборатории соответствуют требованиям пожарной безопасности [44] и имеют средства пожаротушения [45].

4.7.3 Чрезвычайные ситуации

К основным причинам чрезвычайных ситуаций относят:

– нарушение правил техники безопасности;

– воздействие технологических процессов промышленного производства на материалы сооружений;

– ошибки, связанные с отбором руководящих кадров, низким уровнем подготовки специалистов, результат стихийных бедствий, воздействия внешних природных факторов, приводящих к старению и коррозии металла;

– проектно-производственные дефекты сооружений;

– военные конфликты.

Также к чрезвычайным ситуациям относят производственные аварии. Это внезапная остановка производства или нарушение установленного режима работы, которые приводят к повреждению или уничтожению зданий или сооружений, материальных ценностей, оборудования, поражение людей.

Причины аварий:

– нарушение технологических процессов и невыполнение мер безопасности;

– несоблюдение правил хранения и транспортирование вредных веществ, и неправильное обращение с ними;

– недисциплинированность персонала.

При возникновении чрезвычайных обстоятельств должны быть предприняты следующие действия: оповещение об аварийной ситуации, эвакуация людей из опасных мест, включение аварийной вентиляции, выключение электроэнергии.

Список использованных источников

1. DOE — Fossil Energy: auto created [Электронный ресурс] / URL: http://www.energy.gov, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. англ.

2. Википедия – свободная энциклопедия [Электронный ресурс] / URL: https://ru.wikipedia.org, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус.

3. Деловой журнал Neftegas.ru [Электронный ресурс] / URL: http://neftegaz.ru, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус.

4. Установка и способ каталитического синтеза Фишера-Тропша: патент Рос.Федерация № RU 2375406; заявл. 27.07.2008; опубл. 10.12.2009 Бюл. № 34.

5. Способ осуществления процесса синтеза Фишера-Тропша (варианты) и способы выбора стационарного состава растворителя в сларри-реакторе: патент Рос. Федерации № 2156650; заявл. 30.12.1998; опубл. 27.09.2000.

6. Способ получения продукта синтеза Фишера-Тропша: патент Рос. Федерации № 2464296; заявл. 07.07.2011; опубл. 20.10.2012 Бюл. №29.

7. Способ получения гранулированного нанесенного металлсодержащего катализатора: патент Рос. Федерации № WO2010134832A1; заявл. 25.05.2012; опубл. 27.06.2012.

8. Промотированный катализатор синтеза Фишера-Тропша, способ его получения и способ синтеза углеводородов Фишера-Тропша: патент Рос. Федерации № 2007115057/04; заявл. 10.11.2008; опубл. 20.05.2010 Бюл. № 14.

9. Фальбе Ю. Синтезы на основе окиси углерода. М. – Л., Химия, 1971, 216 с.

10. Миначев Х.М., Лапидус А.А., Крылова А.О. Современное состояние процесса синтеза углеводородов из CO и H_2 / Химия твердого топлива – 1993 – №6.

11. Mingyue Ding et al. «Study on reduction and carburization behaviors of iron-based Fischer-Tripsch synthesis catalyst» / Energy Procedia 61 (2014) 2267-2270.

12. Химия во всех проявлениях - Химический портал [Электронный ресурс] / URL: http://journal.issep.rssi.ru. – Загл. с экрана. – Яз. рус.

13. Hunpinyo P. et al., «A comprehensive small and pilot-scale fixed-bed reactor approach for testing Fischer-Trosch catalys activity and performance on a BTL route». Arabian Journal of Cemistry (2014).

14. Chun D.H. et al., «Highly selective iron-based Fischer-Tropsch catalysts activated by CO_2-containig syngas» / Journal of catalysis 317 (2014) 135-143.

15. Brabant C., et al., «Promotion of lanthanum-supported cobalt-based catalysts for the Fischer-Tropsch reaction» / Comptes Rendus Chimie (2016).

16. Watis Warayanon et al. / Energy Procedia 79 (2015) 163-168.

17. Григорьев Д.А. Усовершенствование кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша. Автореферат. Уфа, 2012, 24 с.

18. Левашова А.И. и др., «Электровзрывные порошки на основе железа как катализаторы синтеза углеводородов из СО и H_2» / Фундаментальные исследования №8 (2013) 645-649.

19. Логинов В.А., Кузнецов И.Е., Кузнецов Д.А., «Особенности применения рециркуляции газа в синтезе Фишера-Тропша» / Вести газовой науки №1 (21) / 2015, с. 29-33.

20. Крылова А.Ю., «Продукты синтеза Фишера-Тропша (обзор)» / Химия твердого топлива, 2014, №1, с. 23-36.

21. Xiang Ying et al. / Energy Procedia 61 (2014) 1394-1397.

22. Ушева Н.В. и др., «Моделирование технологических режимов синтеза Фишера-Тропша» / Известия Томского политехнического университета, 2014. Т. 307. №7.

23. Хасин А.А., «Обзор технологий получения СЖТ, разработанных компаниями Shell и Sasol» / Газохимия, ноябрь-декабрь 2008, с. 38-48.

24. Хасин А.А., «Обзор известных технологий получения синтетических жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша» / Газохимия, июнь-июль 2008, с. 28-36.

25. Репер М.В. кн.: Катализ в С1-химии. Под ред. В.Кайма. Л.: Химия, 1987.

26. Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. Синтез углеводородов из оксида углерода и водорода. М: Издатинлит., 1954, с. 516.

27. Frohning C.D. In: New Syntheses with Carbon Monoxide. Ed. J.Falbe. Springer-Verlag, 1980, p. 340.

28. А. Л. Лапидус, А. Ю. Крылова «О механизме образования жидких углеводородов из СО и H_2 на кобальтовых катализаторах / –2010 г. –№3. – С. 43–55.

29. Post F.M., van't Hoog A.C., Minderhoug J.K. Diffusion limitations in Fischer-Tropsch catalysts / AIChEJ. – V.35. - №7. – P. 1107.

30. Fischer-Tropsch synthesis. DOE Report [Электронный ресурс] / URL: http://www.hos.harvard.edu – Загл. с экрана. – Яз. англ.

31. Международный стандарт IC CSR 26000:2011. Социальная ответственность организаций. Требования. 2011 г.

32. Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 - 2016 годы от 25 декабря 2013 г. [Электронный ресурс]: – Режим доступа www.URL: http://www.rg.ru/2013/12/30/a904631-dok.html.

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

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

35. СанПиН 2.2.2.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. - М.: Минздрав России, 1997. – 10 с.

36. ГОСТ 12.4.021 – 75. Системы вентиляционные. Общие требования. - М.: Стандартинформ, 1977. – 6 с.

37. СНиП 23-05-95 «Естественное и искусственное освещение».

38. ГОСТ 12.1.003 - 88. Шум. Общие требования безопасности.

39. ГОСТ 12.1.029 – 80. Средства и методы защиты от шума. М.: Стандартинформ, 1981. – 5с.

40. ГОСТ 12.1.012 – 98. Вибрация. Общие требования безопасности.

41. ГОСТ 12.1.012 –90. ССБТ Вибрационная болезнь. Общие требования. - М.: Стандартинформ, 1991. – 31с.

42. ГОСТ 12.1.019-2009. ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. - М.: Издательство стандартов. - 1980. – 7 с.

43. Федеральный закон от 22 июля 2013 г. № 123-ФЗ Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.

44. ГОСТ 12.1.004-91. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования. М.: Стандартинформ, 1992. – 62 с.

45. ГОСТ 12.4.009-83. Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 11 с.

Приложение А

Part 1

«Research of catalytic activity the ultra dispersed of powders in synthesis of liquid hydrocarbons from CO and H_2»

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ41	Полонская Марина Сергеевна		

Консультант кафедры ХТТ

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

Консультант-лингвист кафедры ИЯ

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Сыскина А.А.			

Томск - 2016

Preface

In the presents time combustion of associated oil gases of fields is one of the most acute and actual issues of our country. Annually in Russia on torch installations billions of cubic meters of the associated oil gas (AOG) are burned. At combustion of APG in the atmosphere a large amount of the polluting substances is allocated that considerably worsens an ecological situation both in the region of oil production and in the country in general. Associated oil gas is also valuable chemical raw materials and energy resource therefore his irrational use leads to unreasonable economic losses. Before the oil companies there is a need for effective use of APG. One of ways at a solution of the problem of utilization of associated oil gas is application of GTL – technology for the transfer of gas to a liquid state, in particular Fischer-Tropsh's synthesis.

Exhausting use of fossil fuel is one of the main reasons of the global warming leading to climate change. Around the world consumption of energy in transport sector takes the second place in industrial sector. The current use of fossil fuel in various sectors still threatens ecological stability around the world. Alternative energy sources are necessary because of limited reserves of fossil fuel and its negative impact on environment when using. Emissions at combustion of fossil fuel for development of heat, the electric power and transportation are the main sources of greenhouse gases in the atmosphere.

Now the Fischer-Tropsh (FT) synthesis is one of possible ways of receiving the high-quality motor fuels which aren't containing sulfur of natural gas, and also as to one of methods of utilization of APG of fields remote from gas transmission networks and gas-processing plants. This process can also be considered as one of possible ways of processing of coal and biomass. When using in fuel internal combustion engines, FT received as a result of carrying out process, show lower levels of emissions in comparison with the gasoline and diesel fuel received when processing traditional oil. It can be explained with the fact that FT fuel contains a small amount of aromatic connections, doesn't contain sulfur and nitrogen-containing connections.

The current global power situation and aspect of deterioration in a state of environment motivate to search of alternative ways of receiving liquid fuels of high environmental standards.

Applicable for the Russian oil-extracting industry Fischer-Tropsh's synthesis can serve as option of utilization of associated oil gas which is burned till present on torch installations. At the moment the Russian institutes and the companies are at a development stage of skilled and bench installations, and also active catalysts for receiving synthetic hydrocarbons by FT method.

The purpose of this final qualification work was studying of catalytic activity of ultradisperse powders in synthesis of liquid hydrocarbons from CO and H_2.

Fischer-Tropsh's synthesis in the modern industry

After the invention of process by the German researchers Franz Fischer and Hans Tropsch working at Institute of the Kaiser Wilhelm in the 1920th the set of improvements and corrections has been made, and the name "Fischer-Tropsh" is now applied to a large number of similar processes.

Process has been invented in poor in oil, but Germany rich with coal in the 1920th for production of liquid fuel. He was used by Japan and Germany during World War II for production of alternative fuel. Annual production of synthetic fuel in Germany has reached more than 124 000 barrels a day ~ 6,5 million tons in 1944.

Opening of extensive oil fields in Arabia, the North Sea, Nigeria, Alaska has sharply reduced interest in synthesis of FT. Almost all existing plants have been closed, the only large production has remained in the Republic of South Africa. Activity in this area has renewed by 1990th years.

In 1990 the Exxon Company has started skilled installation on 8 thousand t/g with Co the catalyst. In 1992 the South African company Mossgas has constructed the 900 thousand t/g plant. Unlike the Sasol technology, as raw materials natural gas from an offshore field was used here. In 1993 the Shell Company has started plant in Bintula 500 thousand t/g (Malaysia), using Co-Zr the catalyst and original technology of "average distillates". As raw materials serves the synthesis gas received by partial oxidation of local natural gas. Now Shell builds plant on the same technology, but 10 times bigger power in Qatar. The projects in the field of synthesis of FT of different extent of study have also the companies Chevron, Conoco, BP, Statoil, Rentech, Syntroleum and others.

Synthesis of products of the Shell Company

Synthesis of products of average fraction is one of types of process of Fischer-Tropsh and is directed not to receiving gasoline, and to synthesis of products of average fraction, such as kerosene and gasoil. This process is known 50 years, but only in 1993 it has found commercial application – at the 14700 barrels plant in day (6,29 barrels = for 1 m3) in the city of Bintula in Malaysia. In effect, it consists of three stages: production synthesis gas with a ratio of hydrogen and carbon monoxide 2:1; conversion synthesis gas to hydrocarbons with a high molecular weight, by means of use of process of Fischer-Tropsh and use of highly active catalysts; a hydrocracking and a hydroisomerization for maximizing maintenance of products of average fraction.

The Shell Company actively looks for ways of introduction of this technology worldwide, including Australia and Algeria. One of the last projects is huge production in the 140 thousand Qatar Barre / put where the first 70 thousand line Barre / put has been started in 2009.

Production of the Sasol and Chevron companies

The Sasol Company is a pioneer of synthesis of Fischer-Tpropsh, making synthetic fuel with use of this synthesis by conversion of the installed gas coal since 1955. Other company – Mossgas licensed these processes already for conversion of natural gas in 1991. In this high-temperature process known as advanced synthesis of the Sasol Company, catalysts on the basis of iron oxide with a mobile layer are used. This synthesis is applied to allocation of petrol fractions and fractions of easy olefins. However later the company has concentrated the attention on the low-temperature process known as process of suspension distillation (Sasol Slurry Phase Distillate – SSPD). In this process partial oxidation synthesis gas at wax suspension use in water as the catalyst where there is Fischer-Tropsh's reaction is applied. Being based on early developments in which the reactor with a tubular motionless basis was used, the technology of the Sasol Company allowed receiving products with high content of olefins.

Since 1999, the Sasol Company has combined the efforts with the Chevron Texaco Company for the purpose of commercialization of GTL technology. The Chevron Company has developed process of hydrocracking for release of naphtha from crude oil by method of catalytic splitting.

Sasol–Chevron, having 2 34 thousand installations under construction Barre / put in Qatar and Nigeria, I was a pioneer in developments of new generation of GTL productions.

Conversion of the Exxon Mobil Company

The Exxon Company has developed Fischer-Tropsh's process for receiving synthesis gas from natural gas for commercial application. The company has designed own suspension reactor and has created system of catalysts of high activity and selectivity that has promoted decrease in expenses. Process of synthesis was carried out in 3 stages: generation synthesis gas in a mobile basis of the catalyst with use of partial catalytic oxidation, a suspension phase of synthesis of Fischer-Tropsh and improvement synthesis of gas in a motionless layer of the catalyst by a hydroisomerization. We will apply this process to receiving a number of products. Quite recently, the company has developed the new chemical method of synthesis of diesel fuel from natural gas based on Fischer-Tropsh's process. The company has imposed more strict requirements to catalysts and has improved technologies of release of oxygen, thus, has lowered variable expenses of process. At present the company actively advances this process worldwide.

Again Qatar where the 150 thousand production Barre / is constructed and started days in 2011 has been chosen as a starting point.

Production of the Syntroleum Company

Fischer-Tropsh's process on production synthesis gas of the Syntroleum Company is based on an air and auto thermal reforming. On the one hand, low capital expenditure of its application is connected with lack of air dividing installation, there is no need for her construction, with another – high efficiency of process is reached due to use of highly active nickel catalysts. The turning-out synthesized mix contains naphtha, diesel and kerosene fractions which can be divided subsequently.

Process is carried out on two pilot installations: in the State of Oklahoma (since 1990) and in the State of Washington (since 2000). The company actively supports commercialization of this process. In this regard, she developed this process in Western Australia – on the 10 thousand installations Barre / put in this connection has suffered heavy losses in 2004. Nevertheless, she managed to sign a number of license agreements with such producers as ARCO, Kerr-McGee, Marathon, Texaco and Repsol-YPF. At the moment the company has concentrated efforts on "coal" GTL processes in the USA.

Production of the Rentech Company

The Rentech company which is in the American state of Colorado is known for own patented Fischer-Tropsh's process with the suspension reactor and the besieged catalyst for transformation of gases and solid carboniferous materials to unbranched liquid hydrocarbons. Long unbranched hydrocarbons carry to heavy fractions, at the same time hydrocarbons with a short chain are considered as easy fractions which condense in diesel fuel and naphtha.

Demonstration installation of the company has been started in Colorado in 1991. On her gas from organic waste was used, however, production on her has been stopped because of shortage of raw materials. Rentech together with the capital of venture firm Republic Financial tried to get one of American the methanol of productions with a power of 75 thousand tons/year, for receiving to 1000 barrels/day of GTL products, however, the transaction has broken because of the high prices of natural gas in 2002-2003. Nevertheless, the company has reserved 19 American patents, a huge number of feasibility studies on building of installations with a power about 10 thousand barrels/day worldwide, including Bolivia, Indonesia, New Guinea and Australia. GTL process of the company still hasn't found commercial use, and the company has now concentrated the efforts on development of "coal" technologies in the USA.

Developments of the BP-Davy company

The British Petroleum company was engaged in developments of GTL technologies together with the Davy Process Technology company, since 1996. The companies have developed the process based on technology of a large-scale steam reforming (Davy Company) with application of installation for a reforming of an optimum form (BP company) which as it was supposed, will significantly lower expenses. Demonstration installation of the company has been started at the end of 2003 on Alaska where this technology still passes tests.

Developments of the Statoil Company

Possessing access to large reserves of natural gas, the Norwegian company Statoil has developed catalysts and reactors of process of Fischer-Tropsh for production of products of average fractions from natural gas. Process is carried out by means of the three-phase reactor of suspension type in which synthesis gas moves in suspension of particles of the catalyst which is in hydro mix of hydrocarbons which in itself is one of process products. Duration of process depends on productivity of the catalyst and its ability to continuously take a liquid product. The Statoil Company has concluded the agreement with the PetroSA Company according to which the last has applied the developed process on one of the installations in South Africa. Thus, demonstration installation has been complete and started in 2004.

Developments of the Conoco Company

The Conoco Phillips company has offered Fischer-Tropsh's process for receiving synthesis gas with use of the suspension reactor on own cobalt catalyst, with partial catalytic oxidation. The company has declared that the process developed by it is the most effective in respect of gas conversion, and he has significantly lower expenses. The 400 barrels/day demonstration installation has been put into operation in 2002 in the State of Oklahoma, and at present the company plans to carry out already large-scale project in Qatar.

Review of patents

Now there is a set of patents for various installations, catalysts and ways of their receiving, ways of carrying out synthesis of Fischer-Tropsh. Short descriptions of some of them are provided in this section, and in table 1.1 numbers, names and dates of creation of patents are specified.

Table 1.1 – List of patents of synthesis of Fischer-Tropsh

Patent No.	Name	Date
RU 2375406	Installation and way of catalytic synthesis of Fischer-Tropsh	10.12.2009
2156650	Way of implementation of process of synthesis Fischer-Tropsh (options) and a way of the choice of stationary composition of solvent in slurry the reactor	27.09.2000
2464296	Way of receiving product of synthesis of Fischer-Tropsh	20.10.2012
WO 2010134832 A1	Way of receiving the granulated put metal-containing catalyst	25.11.2010
2007115057/04	The promoted catalyst of synthesis of Fischer-Tropsh, way of his receiving and way of synthesis of hydrocarbons of Fischer-Tropsh	20.05.2010

Installation and way of catalytic synthesis of Fischer-Tropsh

The invention belongs to a way of implementation of synthesis of Fischer-Tropsh from the gaseous raw materials containing monoxide of carbon and hydrogen for receiving a hydrocarbon product with use of several compact catalytic reactor modules, each of which contains a set of plates which form channels for carrying out synthesis of Fischer-Tropsh with the replaceable gas-permeable catalytic structures placed in them and adjacent channels for the heat carrier; in this way Fischer-Tropsh's synthesis is carried out at least in two consecutive stages; each stage is carried out in several reactor modules through which there pass reactionary gases in the form of parallel streams; on each of a consecutive stage there is an identical number of reactionary modules; all these reactor modules have identical channels for passing of the environment; at the first stage the speed of a stream of gas makes from 1000/h to 15000/h, and temperature is in the range from 190 °C to 225 °C in order that extent of transformation of monoxide of carbon didn't exceed 75%; gases between consecutive stages are cooled up to the temperature in the range from 40 °C to 100 °C to condense water vapor and a quantity of a hydrocarbon product, and then are exposed to processing at the second stage. Also the invention belongs to installation for implementation of the offered way. Application of the offered way allows suppressing harmful effects of water vapor on the catalyst, along with the fact that the general productivity of installation can be regulated by means of an overshoot of modules at each stage at maintenance of their identical number for each stage.

Way of implementation of process of synthesis Fischer-Tropsh (options) and a way of the choice of stationary composition of solvent in the slurry-reactor

The invention belongs to area of chemical technology and can be used for synthesis of saturated and unsaturated hydrocarbons with preliminary division of multicomponent, multiphase mixes at the exit from the reactor to fractions of the required structure, formation of the liquid stationary reactionary environment, optimization of process of Fischer-Tropsh. Give CO and H_2 to the reactor containing liquid solvent with suspension in him the catalyst, return the condensed synthesis products in the reactor, and change of temperature in a reflux or change of a share of the condensed products of reaction returned in the reactor in the quantity which isn't exceeding total of the condensed products from a reactor exit change component composition of the condensate returned in the reactor. For maintenance of stationary composition of solvent regulate quantity and structure of the liquid products of reaction returned in the reactor.

Way of receiving product of synthesis of Fischer-Tropsh

The invention belongs to a way of receiving a product of synthesis of Fischer-Tropsh including giving in a zone of reaction of hydrogen, monoxide of carbon and water, heating of a zone of reaction to temperature of implementation of synthesis in the presence of the catalyst at an elevated pressure. Water in a zone of reaction is pumped in a liquid aggregate state, and pressure in a zone of reaction is supported by it that temperature of boiling of water was 1-20 °C higher, than temperature on an entrance to a zone of reaction of synthesis of Fischer-Tropsh, at the same time the molar ratio of water and the sum of molar shares of hydrogen and monoxide of carbon is in limits 0,05 – 0,5. Technical result – ensuring stabilization of temperature in a reaction zone that leads to increase in productivity and an exit of a target product.

Way of receiving the granulated put metal-containing catalyst

The invention belongs to chemical industry, in particular to ways of receiving the granulated put metal-containing catalysts (HMK) finding broad application in chemical and petrochemical processes, in oil processing processes in the solution of problems of environmental protection, including processes of catalytic neutralization of exhaust gases of cars. Simplification of technology of process of receiving the put metal-containing catalyst and expansion of the range of the received catalysts is reached because the liquid phase representing sol metal and/or metal-containing particles of 5 in size – 200 nanometers in water, water and organic or organic solution, activate in the presence of inert gas the low-temperature plasma created by electric current of 1,5 - 5,5 kV and with a frequency of 0,25 - 0,8 MHz carry out interaction of the firm carrier and a liquid phase Zola's heterocoagulation of metal and/or metal-containing particles by uniform giving of particles of the firm carrier in sol and hashing with receiving the firm carrier containing a sorbet metal component separate the firm carrier from a liquid phase and thermally process.

The promoted catalyst of synthesis of Fischer-Tropsh, way of his receiving and way of synthesis of hydrocarbons of Fischer-Tropsh

The present invention belongs to the catalyst of synthesis of Fischer-Tropsh, a way of his receiving and a way of synthesis of hydrocarbons. The catalyst of synthesis of Fischer-Tropsh applied on the carrier which includes catalytic material, the pro-motor and material of the carrier is described, and catalytic material contains cobalt in number of, at least, 4% of the mass of the catalyst and, at least, the part of cobalt possesses catalytic activity in Fischer-Tropsh's synthesis; the pro-motor contains nickel, and amount of the present nickel it is less, than amount of cobalt; and material of the carrier contains oxide of the metal chosen from either aluminum, or the titan, or zirconium. The way of receiving the catalyst in which the carrier is impregnated with compounds of cobalt and nickel is described, and the impregnated composition is dried, calcimined and activated. Also the way of synthesis of hydrocarbons in which synthesis gas contacts to the catalyst described above is described. Technical effect – increase of activity, stability and selectivity of the catalyst.

Review of periodic literature

From all variety of catalysts for Fischer-Tropsh's synthesis metals VIII of group – iron, cobalt, nickel and ruthenium which were the most active in this process are emitted. And it isn't casual. Synthesis includes chemisorptions of CO and H_2 on a catalyst surface therefore formation of chemisorptions communication has to be promoted by presence at metal of the blank d-orbital. Only at this electronic state catalytically active metals can interact about synthesis gas and adsorb or chemisorptions his components.

The binding energy of H_2 and CO increases among Ni-Co-Fe, tell the results received in the way the quantum mechanics of calculations and confirmed with experimental data about it. The maintenance of olefins in reaction products also grows in this direction. Special position is held by Ti and V on the exclusively high chemisorptions ability in relation to CO (that can lead eventually to blocking of a surface of the catalyst), which is partially compensated by weak activation of molecules of hydrogen on these metals. Therefore they can be used as pro-motors in combination with Fe or Mn activating hydrogen.

The Chinese scientific laboratories of renewable and the state laboratory of coal conversion have conducted researches in the field of preliminary processing of catalysts of synthesis of Fischer-Tropsh and have found out that the catalyst on the basis of iron undergoes the most complex changes of phases which complicate the mechanism. As a rule, the catalyst consists from α-Fe_2O_3 which can be restored to Fe_3O_4 or FeO, and then to α-Fe in the presence of hydrogen. These restored types of iron can be transformed to various types of carbides of iron at presence WITH and synthesis gas. Besides, carbides of iron undergo transformation or in addition are oxidized to iron oxides with change of temperature, pressure, speed and time. Because of complex changes of these phases, the behavior of transformation of phases of iron in the course of restoration is still not found out.

Results have shown that phase transformation of particles of iron in the course of restoration is following α-$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow \alpha$-Fe, and transformation of FeO and α-Fe in carbides of iron provides the active centers for Fischer-Tropsh's synthesis.

Researchers of the Beijing University used essentially other approach – reaction of CO and H_2 was carried out in water and catalyzed by clusters of ruthenium about 2 nanometers in size, stabilized by water-soluble polymer – polyvinyl phenol. The used catalyst differs in bigger activity, than ordinary catalysts – so, at 150 °C its productivity is 35 times higher, than at the catalyst applied on a surface, and at 100 °C – is 16 times higher. As hydrocarbons don't mix up with water, the turning-out hydrocarbon fuel doesn't become soiled the catalyst. All above-mentioned (water as solvent, a pure product, process fall of temperature) is allowed to tell about new option of process of Fischer-Tropsh as about "green" technological process that is especially important because products of process represent potential replacement to oil hydrocarbons.

In turn researchers of University in Thailand received the catalyst on the basis of ruthenium by method sol-gel and carried out operational tests in various conditions. Catalytic research was conducted in two stages with use of an easy and reliable way. At the first stage, influence of temperature of reaction and a molar ratio on H_2 entrance / CO, the biomass received from gasification has been investigated on efficiency of the catalyst. The set of the experimental results received in the reactor with a motionless layer in laboratory have been described and generalized. Besides, the simplified kinetic model has been offered with two perspective models where decomposition of a surface of carbon monoxide was the limiting stage. At the second stage, the plant of synthesis of Fischer-Tropsh has made experiments for verification of operational characteristics of the catalyst, in particular efficiency of transformation warm and a mass exchange and controllability of system. Results have shown that catalytic characteristics in soft conditions significantly didn't differ from severe conditions therefore catalysts on the basis of Ru can be chosen in need of a variation of operating conditions in the wide range.

Fischer-Tropsh's synthesis on the besieged catalysts on the basis of iron was carried out by researchers of Laboratory of environmentally friendly fuel of the Korean institute of power researches. In this case, into synthesis gas was entered by various quantity of CO_2 (0%, 20%, 33% and 50%). Activation by means of CO_2 containing synthesis gas substantially suppresses production of undesirable products – methane and C_2-C_4 of hydrocarbons and facilitates production of valuable products – C_5+ hydrocarbons. Selectivity and productivity of low-temperature synthesis considerably increases with increase of maintenance of CO_2. Authors explain the improved quality of the catalyst with giving of CO_2 and synthesis gas which is possible, connected with increase in a share of ε-carbide and χ-carbide.

Scientific researches of the French university pay the main attention to influence of a ratio of Co and La on structure of oxide of aluminum of cobalt of the put catalysts for Fischer-Tropsh's synthesis. Catalysts receive by aluminum oxide impregnation with the subsequent calcinations on air. Catalysts contain 10% of masses. Cobalt and from 0 to 20% of masses. La (0, 5, 10, 15, 20). Catalysts activated restoration by hydrogen at a temperature of 673 to and catalytic properties estimated in the reactor with a motionless layer with a pressure of 20 bars and 493 K. A wide range of methods (BET, XRD, TPR, and XPS) have been used for definition of characteristics of the catalyst in each step of preparation. Have revealed strong influence of a ratio of Co and La on structure and ability of restoration of cobalt. It has been shown that 10% of masses. Lanthanum allows to reduce the content of aluminates of cobalt and to improve catalytic characteristics.

The combination of methods of the analysis of characteristics has allowed receiving the best understanding of interaction of cobalt, lanthanum and oxide of aluminum in catalysts. Really, results have shown that the impregnated carrier from 10% of masses. Lanthanum minimizes concentration of aluminates of cobalt which is present at ordinary catalysts on the basis of cobalt, used for Fischer-Tropsh's reaction, and also maximizes dispersion of metal cobalt.

Research of scientists of the Thai university is concentrated on influence of the Mn pro-motor on the cobalt catalyst on the MgO carrier in Fischer-Tropsh's reaction. Influence of Mn as pro-motor and its loading on physical and chemical properties of catalysts BET, N2-TPV, H2-TPD and TPSR have been investigated by technologies. Catalytic productivity of all catalysts has been studied in Fischer-Tropsh's synthesis. Addition of Mn promotes increase of activity of synthesis, and also selectivity in the relation the long-chain of hydrocarbons of a diesel product. Mn favorably improves dispersion of cobalt and desorption of cobalt on a surface.

Colleagues from the Russian state university of oil and gas of I. M. Gubkin have developed a way of activation the with Co of catalysts at temperatures of process of Fischer-Tropsh which allows to improve technically process of synthesis of hydrocarbons of CO and H_2 and to carry out restoration of catalysts at the lowered temperatures directly in the reactor of synthesis of Fischer-Tropsh. It does possible use of such catalysts on low-tonnage mobile installations of processing of natural gas directly on fields.

With use of a complex of the methods including laser diffraction and the translucent electronic microscopy, the X-ray phase analysis, definition of a specific surface and the size of a time, researchers of Tomsk polytechnic university have studied disperse composition and morphology of particles of electro explosive powders of iron. On concentration of paramagnetic particles the method of an electronic paramagnetic resonance has estimated catalytic activity of ultra disperse iron powders in synthesis of hydrocarbons from CO and H_2 according to Fischer-Tropsch. On laboratory installation synthesis at various composition of raw gas are carried out. Parameters of phases in the catalyst before synthesis are determined. It has been found out that in the conditions of electric explosion of iron conductors it is possible to receive powders with the set properties (phase structure, the sizes of particles and their structure). The powder Fe (CO) can be used as the catalyst in Fischer-Tropsh's synthesis without preliminary restoration as in the course of electric explosion of conductors in the atmosphere of carbon oxide the phase structure necessary for activation of reaction of synthesis of hydrocarbons is formed of mix of CO and H_2.

The authors who have studied features of application of recirculation of gas in Fischer-Tropsh's synthesis as a result of the made experiments have established that at an equal temperature and pressure in the reactor, and also the constant speed of giving fresh synthesis gas application of recirculation of waste gas with frequency rate 1 and 2 allows to increase conversion of CO respectively by 9 and 11% (in comparison with experience without circulation). At the same time the share of C_5+ hydrocarbons increases by 11–13%, and an exit collateral methane and CO_2 decreases on 15-20 and 33–40% respectively. Thanks to system of recirculation of flue gases productivity of the cobalt catalyst of synthesis of Fischer-Tropsh on C_5+ hydrocarbons in experimental conditions has increased more than by 25%. The main advantages of the organization of recirculation of gas in Fischer-Tropsh's synthesis are noticeable increase of productivity of the catalyst on liquid hydrocarbons. It is reached due to decrease in an exit of by-products and increase in volume speeds of gas in system which favorably affects a possibility of heat removal from a zone of course of exothermic reaction of Fischer-Tropsh.

The researcher of Institute of petrochemical synthesis of A.V. Topichev has considered structure of products of synthesis of hydrocarbons from carbon oxide and hydrogen, and also structure and properties of separate fractions — the commodity products received by this method. Ways of formation of various carboniferous connections in the conditions of Fischer-Tropsch synthesis (gaseous, liquid and solid hydrocarbons), synthesis by-products (alcohols and CO2), and also the possible directions of their secondary transformations are shown.

Researchers of the Chinese university considered the reactor for Fischer-Tropsh's synthesis from stainless steel with micro channels. A thin film of gamma oxide of aluminum has been applied on a substrate from stainless steel in two stages – primary covering and thin layer putting suspension of oxide of aluminum. Conversion in the reactor with micro channels was above, than in the ordinary reactor with a motionless layer of the catalyst. It is connected with strengthening of transfer of weight and heat in the micro device. Results of researches have also shown that selectivity of methane can be reduced owing to the best temperature control of micro channels.

Besides researches of catalysts and reactors for Fischer-Tropsh's synthesis researchers of Tomsk polytechnic university by means of the mathematical model developed at chemical technology of fuel TPU department investigated influence of technological parameters on the basis of experimental data including published in literature and conducted researches of its applicability for the description of technological processes. The mathematical model developed at chemical technology of fuel department is based on model of the quasihomogeneous polytropical tubular reactor of ideal replacement with a motionless layer of the catalyst in the stationary mode. The CA1M catalyst on which experimental data of synthesis have been obtained has also been prepared at chemical technology of fuel department by processing of the industrial fused iron catalyst in a stream of low-temperature plasma. For this catalyst selective formation of lighter liquid paraffin hydrocarbons is characteristic of fraction 165 … 310 °C (C_9–C_{15}) to 70%. On mathematical model researches on influence of structure of raw materials, temperature, volume speed and diameter of a contact tube on process indicators have been conducted. The calculations which are carried out on model have shown that it adequately describes real process, allows to pick up optimum operating modes of plants and to quickly trace behavior of process at changes of technological parameters.

Modern large-tonnage industrial processes of receiving the synthetic liquid fuels (SLF) of the Shell and Sasol companies are a product of the long-term research and development executed on base, both own experience, and experience of other companies. Processes of the Shell company are based on well proved process of Shell Gasification Process (SGP) for receiving synthesis gas in tubular devices with a motionless layer of the catalyst at a stage of synthesis of Fischer-Tropsh while the Sasol company at a stage of synthesis of Fischer-Tropsh uses suspension devices (in low-temperature processes) and reactors with a fluidized layer of the catalyst (in high-temperature processes) and synthesis gas of the Haldor-Topsoe company relies on experience of receiving. Long-term operating experience pilot and plants of receiving SLF provides to these companies a leading position in sector of production of synthetic liquid fuels now.

Patenting density in the field of suspension devices of the Fischer-Tropsh's synthesis (F-S) by the Sasol company, and also in the field of the organization of technological schemes of process of receiving SLF (including — processing's of primary products of reaction of synthesis of Fischer-Tropsh) both companies is very high. Despite it, several companies among which Syntroleum, British Petroleum, Exxon, Rentech and some other, continue active researches on processes of SLF - SFT (including – research and development at the pilot level). The review of patents of these companies is of special interest since the developments offered by them are based on new decisions, essentially excellent from used by the leading companies.

For creation of the technology capable to compete with oil methods of receiving hydrocarbon raw materials and motor fuels, the active innovative policy including carrying out research and research and development and concentration of efforts of expert’s at all three stages of process — receiving synthesis gas, Fischer-Tropsh's synthesis and processing of primary products of synthesis is necessary.

Complex processing of products of synthesis of Fischer-Tropsh with allocation of valuable chemical products, first of all α-olefins, is obviously necessary a condition of successful commercialization of process of SLF-SFT.

Effect of increase in scale of production — the important factor providing today superiority of the Shell and Sasol companies having experience of commercial operation of plants of average power. In this regard the long-term investment program aimed at gradual increase in scale of productions of SLF-SFT is necessary for creation of the SLF-SFT domestic technology.

The companies which can't scale the existing productions are aimed at development of small and average natural gas fields. They try to compensate absence of effect of increase in output by the offer essentially of the SLF-SFT new technologies. Despite higher risks at introduction of new technological decisions, such approach is probably justified in the conditions of Russia for processing of associated oil gases and gases of remote gas fields.