

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

Институт природных ресурсов

Направление подготовки: 18.04.01 Химическая технология

Кафедра Химическая технология топлива и химическая кибернетика

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование состава и свойств электровзрывных железных катализаторов

УДК 66.097.3-039.672:621.796.2:665.652.72

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4Б	Гладченко Татьяна Михайловна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Левашова А.И.	к.т.н., доцент		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

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

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
ХТТиХК	Юрьев Е.М.	к.т.н.		

Томск – 2016 г.

Планируемые результаты по программе

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Применять <i>глубокие</i> естественно-научные, математические и инженерные знания для создания новых материалов
P2	Применять <i>глубокие знания</i> в области современных технологий химического производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач
P3	Ставить и решать <i>инновационные</i> задачи <i>инженерного анализа</i> , связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии
P4	Разрабатывать химико-технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке
P5	Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> в области создания <i>новых</i> материалов, современных химических технологий, нанотехнологий
P6	Внедрять, <i>эксплуатировать</i> современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды
<i>Универсальные компетенции</i>	
P7	Использовать <i>глубокие знания</i> по <i>проектному менеджменту</i> для ведения <i>инновационной</i> инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности
P8	<i>Активно</i> владеть <i>иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве <i>члена и руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать корпоративной культуре</i> организации
P10	Демонстрировать <i>глубокие знания</i> <i>социальных, этических и культурных аспектов</i> инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах <i>устойчивого развития</i>
P11	<i>Самостоятельно учиться</i> и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности

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

Институт природных ресурсов
Направление подготовки (специальность) 18.04.01 Химическая технология
Кафедра Химической технологии топлива и химической кибернетики

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой
_____ Юрьев Е. М.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

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

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4Б	Гладченко Татьяне Михайловне

Тема работы:

Исследование состава и свойств взрывчатых железных катализаторов	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	09.03.2016 г., № 1750/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	25 мая 2016 г.
--	----------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	<i>Объекты исследования: образцы ультрадисперсных (УДП) катализаторов железа. Процесс: гидрирование оксида углерода (CO+H₂).</i>
---	--

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).	1) Введение: актуальность использования УДП катализаторов железа (Fe(CO), Fe(CO)₂, Fe(N)) в синтезе углеводородного сырья и химических продуктов. 2) Аналитический обзор литературы. 3) Объекты и методы исследования. 4) Результаты и их обсуждение. 5) Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение. 6) Социальная ответственность. 7) Заключение. 8) Список используемой литературы.
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)	1) Характеристика катализаторов; 2) Результаты исследования катализаторов (2л); 3) Результаты испытания образцов в синтезе; 4) Таблицы и диаграммы экономических расчетов.
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов)	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	к.т.н., доцент, Криницына З.В.
Социальная ответственность	к.т.н., доцент, Чулков Н.А.
Раздел, выполненный на иностранном языке	к.ф.н., доцент, Сыскина А.А.
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
На русском языке: Синтез Фишера–Тропша: химические реакции; катализаторы; механизм; реакторы; кинетика реакций; продукты процесса. На английском языке: Fischer–Tropsch Synthesis: Chemical reactions; Catalysts; Mechanism; Reactors; Kinetics; Product upgrading.	
Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	11 января 2016 г.

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ХТТ и ХК	Левашова Альбина Ивановна	к.т.н, доцент		11.01.2016 г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4Б	Гладченко Татьяна Михайловна		11.01.2016 г.

Реферат

Выпускная квалификационная работа 119 с., 23 рисунка, 34 таблицы, 85 источников, 2 приложения.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, ультрадисперсные порошки, железные катализаторы, электрический взрыв проводников, синтез углеводородов.

Объектом исследования являются ультрадисперсные железные катализаторы синтеза Фишера–Тропша, полученные методом электрического взрыва проводников.

Цель работы – исследование состава, свойств и каталитической активности электровзрывных железных катализаторов.

В процессе работы проводились экспериментальные исследования физико-химических свойств ультрадисперсных порошков, полученных методом электрического взрыва в различных газовых средах, и их каталитическая способность.

В результате исследования были получены данные о свойствах и пригодности полученных катализаторов в синтезе Фишера–Тропша при давлении 1,06 – 1,10 МПа и температуре 285 °С, максимальная конверсия синтез-газа за проход составила 82,89 %. Выход метана не превышает 6 %. Все представленные катализаторы высокопарамагнитны. Образцы имеют развитую удельную поверхность (10 м²/г по теории БЭТ). По результатам электронной микроскопии видно, что частицы имеют сферическую форму размером 2,5 – 450,0 мкм. Все образцы находятся в аморфном состоянии и содержат α и γ -железо. Катализатор легко подвергается агломерации в жидких средах и является полупроводником.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: лазерный измеритель размера частиц «HORIBA LA – 950S2», аппарат измерения удельной поверхности СОРБИ-М, дифрактометр Shimadzu XRD – 7000 S, сканирующий электронный микроскоп,

радиоспектрометр, газо-жидкостный хроматограф, лабораторная каталитическая установка синтеза Фишера–Тропша.

Степень внедрения: на данном этапе методика получения ультрадисперсных железных катализаторов находится на стадии опытно-промышленных исследований – получены образцы, проводится их подробное исследование и испытания.

Экономическая эффективность/значимость работы: разработка эффективных катализаторов для переработки попутных газов обуславливает улучшение экологии предприятия и получение жидких углеводородных топлив.

В будущем планируется дальнейшее изучение и внедрение ультрадисперсных железных катализаторов на нефтедобывающие и нефтеперерабатывающие предприятия.

Обозначения и сокращения

СФТ – Синтез Фишера–Тропша

РФА – Рентгенофазовый анализ

РФСА – Рентгенофлуоресцентный анализ

ЭВП – Электрический взрыв проволоки

GTL – Gas-to-liquids (газ-в-жидкость)

УДП – Ультрадисперсный порошок

КВГ – Конверсия водяного газа

НТФС – Низкотемпературный синтез Фишера–Тропша

ВТФТ – Высокотемпературный синтез Фишера–Тропша

Нормативные ссылки

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

1. ГОСТ Р 51105 – 97. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин. М.: Стандартиформ, 2009. 21 с.
2. ГОСТ Р 8.777 – 2011. Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по дифракции лазерного излучения. М.: Стандартиформ, 2012. 13 с.
3. ГОСТ 7. 32 – 2001. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно – исследовательской работе. Структура и правила оформления. Минск: Межгосударственный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2001. 22 с.
4. ГОСТ 9293 – 74. Азот газообразный и жидкий. М.: Стандартиформ, 2007. 35 с.
5. ГОСТ 12.3.002 – 75 .Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности. М.: Стандартиформ, 2007. 8 с.
6. ГОСТ 12.1.010 – 76. Взрывобезопасность. Общие требования. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 7 с.
7. ГОСТ 12.3.002 – 75 .Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности. М.: Стандартиформ, 2007. 8 с.
8. ГОСТ 12.0.004 – 90. Организация обучения безопасности труда [Текст]. – введ. 01.07.1991. – М.: Стандартиформ, 2010. – 16 с.
9. ГОСТ Р 12.1.009 – 2009. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Термины и определения. – введ. 10.08.2009. – М.: Стандартиформ, 2009. – 20 с.

Оглавление

Введение	11
1 Теоретическая часть	14
1.1 Синтез Фишера–Тропша	14
1.2 Методы получения синтез-газа	15
1.3 Химические реакции	16
1.4 Катализаторы процесса	17
1.5 Производство железных катализаторов для синтеза Фишера–Тропша	21
1.5.1 Метод осаждения	21
1.5.2 Нанесение (пропитка) активного компонента на основу	23
1.5.3 Метод плавления	24
1.5.4 Спеченные катализаторы	24
1.5.5 Метод разложения солей	25
1.6 Механизм протекания процесса Фишера–Тропша	25
1.7 Реакторы	28
1.8 Кинетика реакций	31
1.9 Продукты процесса Фишера–Тропша	33
2 Практическая часть	40
2.1 Исследуемый материал	40
2.2 Методы исследования катализаторов и продуктов синтеза	44
2.2.1 Определение гранулометрического состава	44
2.2.2 Удельная поверхность и пористость катализатора	46
2.2.3 Рентгенофазовый анализ	47
2.2.4 Сканирующая микроскопия	49
2.2.5 Электронный парамагнитный резонанс	50
2.2.6 Хроматографический анализ продуктов	51
2.3 Результаты исследований и их обсуждения	53
2.4 Проведение эксперимента	59
3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	64

4 Социальная ответственность	84
Заключение	93
Список публикаций	95
Список используемых источников	96
Приложение А	104
Приложение Б Рентгенограммы элементного состава ультрадисперсных железных катализаторов	117

Введение

Актуальность темы:

Более 60 % общего потребления энергии и энергоносителей в развитых странах приходится на моторные топлива, химическую промышленность и металлургию и, следовательно, не может быть восполнено за счет атомной и гидроэнергетики. Этот сектор потребления должен быть обеспечен химическим углеводородным сырьем. В настоящее время, более 70 % потребностей в моторных топливах и химическом сырье обеспечивает добываемая нефть. Ограниченность известных запасов нефти обуславливает необходимость поиска новых источников для производства моторных топлив и сырья для химической промышленности. Очевидными альтернативами нефти могут быть природный газ, уголь и биомасса. Запасы природного газа по современным представлениям практически неисчерпаемы, поскольку даже при удвоенном современном объеме потребления его запасы, включая законсервированные в океанах в виде гидратов метана, могут быть достаточными на десятки тысяч лет. Именно поэтому большую роль в современной науке играют GTL-технологии.

Катализатор на современном GTL производстве играет ключевую роль в оформлении процесса. Выбор типа катализатора зависит, прежде всего, от потребностей рынка в конечных продуктах и исходного сырья. Так, например, кобальтовые катализаторы, которые обладают высокой гидрирующей способностью, имеют больший выход среднестиллятной фракции по сравнению с железными, однако работать при низких соотношениях $H_2:CO$ с высокой конверсией и низким выходом метана они не способны. С другой стороны, преимуществами железных катализаторов могут служить следующие факторы:

- низкий выход метана (даже при высоких температурах);
- способность практически селективно синтезировать олефины;
- дешевизна, кобальтовые катализаторы дороже примерно в 4,5 раза;

- способность работать при низком соотношении $\text{H}_2:\text{CO}$;
- высокая селективность в образовании углеводородов изостроения (до 5–10 %).

Целью данной работы является: исследование состава и свойств ультрадисперсных катализаторов на основе железа, полученных методом электрического взрыва, и проведение синтеза Фишера–Тропша на полученных катализаторах.

Задачи исследования:

- определение удельной поверхности и размера пор;
- проведение рентгенофазового анализа;
- изучение дисперсного состава с помощью сканирующей электронной микроскопии;
- определение концентрации парамагнитных частиц методом электронного парамагнитного резонанса;
- проверка работоспособности катализатора при давлении 1,06 – 1,10 МПа;
- оценка целесообразности использования данного типа каталитических систем в синтезе Фишера–Тропша.

Объект исследования. Объектом исследования в данной работе являются ультрадисперсные железные катализаторы, полученные методом электрического взрыва в различных газовых средах.

Предмет исследования. Предметом исследования являются состав и свойства катализаторов, перспектива использования данных катализаторов в синтезе Фишера–Тропша.

Новизна работы:

1. В диссертации продолжены исследования железных катализаторов, полученных методом электрического взрыва в газовых средах оксида и диоксида углерода и азота, с использованием инструментальных методов.

2. Установлено, что свойства и состав катализаторов, приобретаемые в процессе электрического взрыва, влияют на выход и состав продуктов процесса Фишера–Тропша.

Практическая значимость. Внедрение ультрадисперсных железных катализаторов, полученных методом электрического взрыва, на нефтегазоперерабатывающие предприятия обеспечит улучшение экологии производства и увеличит глубину переработки сырья.

1 Теоретическая часть

1.1 Синтез Фишера–Тропша

Впервые сведения о получении жидких топлив из угольного газа были предоставлены Францом Фишером и Хансом Тропшом в 1923 году. Синтез проводился при давлении в 10 МПа и температуре 400–450 °С, в качестве катализатора использовалось щелочное железо. Наибольшее развитие, метод получил в Институте изучения угольных пород имени Кайзера Вильяма (в настоящее время Институт Марка Планка), при поддержке компании Ruhrchemie [1]. В то время производство жидкого топлива из угля было экономически выгодным. В послевоенный период (1945–1955 года) открытие крупнейших нефтяных месторождений (Саудовская Аравия, Аляска и т.д.) ослабило в большинстве стран интерес к получению топлив из углей, кроме южноафриканских государств. В 1955 году начинает функционировать южноафриканская компания Sasol, занимающаяся производством синтетического топлива из угля (производительность составила $700 \cdot 10^3$ тыс.тонн в год). Синтез производился в реакторах с неподвижным слоем катализатора по методу Фишера–Тропша [2]. В период с 1955 по 1970 год ведущее место в энергетике занимали дешевые нефтяные снабжения и синтезом жидких углеводородов из синтез-газа занимались только некоторые исследовательские компании. В течение 1970-х годов из-за нефтяного кризиса в США, странах Европы и Японии была пересмотрена экономическая политика в пользу развития получения жидких топлив методом Фишера–Тропша [3]. В 1980-х годах Sasol расширил свою технологическую деятельность, увеличив мощность производства до $4200 \cdot 10^3$ тыс.тонн в год. В восьмидесятых годах развивает свою деятельность завод SMDS (Shell Middle Distillate Synthesis). Он действует с 1933 года в городе Бинтули (Малайзия). Синтез проводился в реакторах с неподвижным слоем катализатора при низких температурах с производительностью 14700 баррелей в день. Для получения необходимых средних дистиллятов синтез проводился на бифункциональном катализаторе

[4]. В 1992 компания Mossgas FT (Южная Африка) запустила производство синтетического топлива из шельфовых газов, используя реактора с псевдоожиженным слоем катализатора.

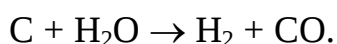
В последние несколько лет в результате экологических требований (например, сокращение выбросов CO₂), технические разработки и уменьшение запасов энергии ископаемых ресурсов, интерес к процессу Фишера–Тропша вырос. Существующие области для внедрения синтеза жидких углеводородов из синтез-газа включают страны вокруг Аравийского залива, особенно Катар с его большими запасами природного газа, Нигерия (Sasol Chevron Joint Venture), Южная Африка (комплекс Sasol в Сасолбурге), Северное море в Европе (Статойл в Норвегии) и штат США Аляска (BP в Никиски, ANGTL в Прудо-Бэй).

1.2 Методы получения синтез-газа

Первым способом получения синтез-газа была газификация каменного угля, которая была осуществлена еще в тридцатые годы XIX века в Англии с целью получения горючих газов: водорода, метана, монооксида углерода. Этот процесс широко использовался во многих странах до середины пятидесятих годов XX века, а затем был вытеснен методами, основанными на использовании природного газа и нефти.

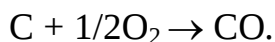
В настоящее время существуют три основных промышленных метода получения синтез-газа.

1) Газификация угля. Процесс основан на взаимодействии угля с водяным паром [5]:

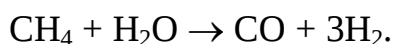


Эта реакция является эндотермической, равновесие сдвигается вправо при температурах 900–1000 °C. Разработаны технологические процессы, использующие парокислородное дутье, при котором наряду с упомянутой

реакцией протекает экзотермическая реакция сгорания угля, обеспечивающая нужный тепловой баланс [5]:

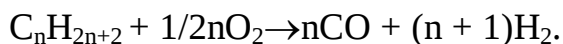


2) Конверсия метана. Реакция взаимодействия метана с водяным паром проводится в присутствии никелевых катализаторов ($\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$) при повышенных температурах (800–900 °C) и давлении [5]:



Вместо метана может быть использовано любое углеводородное сырье.

3) Парциальное окисление углеводородов. Процесс заключается в неполном термическом окислении углеводородов при температурах выше 1300 °C [5]:



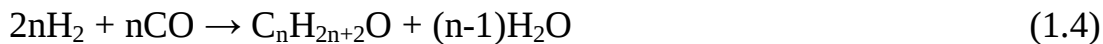
Способ применим к любому углеводородному сырью, но наиболее часто в промышленности используют высококипящую фракцию нефти – мазут. Соотношение $\text{CO}:\text{H}_2$ существенно зависит от применяемого способа получения синтез-газа. При газификации угля и парциальном окислении это соотношение близко к 1:1, тогда как при конверсии метана соотношение $\text{CO}:\text{H}_2$ составляет 1:3. В настоящее время разрабатываются проекты подземной газификации, то есть газификации угля непосредственно в пласте. В перспективе синтез-газ будут получать газификацией не только угля, но и других источников углерода вплоть до городских и сельскохозяйственных отходов [5].

1.3 Химические реакции

Гидрирование CO при стандартных условиях синтеза Фишера–Тропша приводит к получению широкого ассортимента углеводородов. Это явление объясняет кинетика полимеризационного роста цепи, которая подразумевает пошаговую вставку CH_2 мономеров в углеводородную цепь [6]:



Основные реакции, приводящие к образованию алканов, алкенов и спиртов:



Вода является одним из основных продуктов синтеза Фишера–Тропша. Конверсия водяного газа играет значительную роль для железного катализатора, и менее безвредна для кобальтовых и рутениевых катализаторов.



Побочными реакциями являются метанизация (1.6) и реакция Будуара (1.7):



Относительно химического равновесия можно сделать следующие выводы: 1) метан, наименее желаемый продукт, термодинамически реакция направлена на другие углеводороды; 2) предпочтительнее получение алканов, чем алкенов и спиртов; 3) образование метанола не желательно; 4) этен – побочный алкен, получаемый при температурах ниже 430 °С. Поэтому, реакция синтеза должна быть выполнена при определенных условиях, которые кинетически регулируются, чтобы привести к желаемым углеводородам в существенном количестве.

1.4 Катализаторы процесса

В качестве катализаторов в процессе Фишера–Тропша используются такие активные металлы как кобальт (Co), железо (Fe), рутений (Ru) и никель (Ni). Кобальт и рутений используются для синтеза высших углеводородов (C₅–C₆) при низких температурах и высоком давлении. Рутениевые катализаторы, не смотря на высокую каталитическую активность, не получили широкого применения, из-за дороговизны и не высоких минеральных запасов этого

металла, по сравнению с кобальтом и железом. При высоком давлении, в никелевых катализаторах образуются карбониты никеля, и при увеличении температуры ускоряется синтез метана [3]. На сегодняшний день в промышленности используются только кобальтовые и железные катализаторы.

Рихлер в 1970 году сравнил катализаторы для синтеза Фишера–Тропша и выделил общие характеристики:

- 1) Они активны в гидрогенизационных реакциях;
- 2) Все катализаторы способны к образованию карбониллов;
- 3) Условия процесса Фишера–Тропша определяют термодинамическое образование карбониллов металлов.

Эспиноза в 1999 году пришел к выводу, что кобальтовые катализаторы наиболее активны при получении их пропиткой, тогда как железные катализаторы наиболее активны при получении методом осаждения. Различные способы приготовления приводят к разным удельным поверхностям. У железных катализаторов она больше, чем у кобальтовых. Однако из-за конверсии эта разница уменьшается и со временем стремится к нулю, что приводит к увеличению парциального давления воды.

Кобальтовые катализаторы. При производстве кобальтовых катализаторов, пористую основу (SiO_2 , Al_2O_3) пропитывают металлическим раствором и отправляют в печь прокаливания для получения активных центров. Катализатор на основе диоксида кремния восстанавливается легче, чем на оксиде алюминия. Слабое взаимодействие кобальта с диоксидом кремния приводит к низкой дисперсии активного компонента, из-за спекания металла при восстановлении [9]. Восстанавливаемость, дисперсность металла и активность катализатора зависят от природы основы, используемых солей кобальта при пропитке, присутствия промоторов (Zr, Re, Ti [3]) и условий активации. Для того, чтобы избежать побочных реакций в центре частицы катализатора, и противостоять засорению пор высокомолекулярными молекулами, компанией Еххон была разработана структура глобул с тонкой защитной кобальтовой пленкой [10].

В настоящее время, кобальтовые катализаторы для производства дизеля из природного газа по методу Фишера–Тропша предназначены для максимальной избирательности парафинов, и они в основном используются в реакторах с неподвижным слоем катализатора.

Железные катализаторы. Катализатор на основе железа производят после предварительного восстановления в среде водорода. В начальный период синтеза образуются карбиды железа и элементарный углерод, также присутствуют оксиды железа в сочетании с небольшим количеством металлического железа [3,11]. Влияние различных компонентов на процесс еще до конца не изучен [12]. Образование углерода и карбидов железа в значительной степени зависит от условий протекания реакции, а в нанесенных катализаторах еще и от основы (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2) [11]. Нанесенный слой используется для уменьшения истирания частиц в реакторах с псевдоожиженным слоем катализатора. Букур [6] в 2002 году установил, что железный катализатор, нанесенный на оксид кремния, обеспечивает хорошую устойчивость к истиранию, и наиболее активен по сравнению с ненанесенным.

В настоящее время интенсивно изучается влияние размера частиц катализатора на состав получаемых углеводородов. Для представления зависимости распределения продуктов от размера частиц катализатора используют концепцию Андерсона–Шульца–Флори, в которой катализатор получают методом микроэмульсии. После проведения серии экспериментов было выявлено, что число атомов углерода в углеводородах прямопропорционально зависит от размера зерен катализатора (чем меньше частицы, тем меньше углеродная цепь) [13]. Данные результаты указывают на концентрацию водорода на поверхности катализатора, тем самым увеличивая размеры его частиц. Таким образом, концентрация мономеров, которые имеют большую степень гидрирования на поверхности катализатора (CH_2), увеличивается с уменьшением частиц катализатора [14].

Учеными Поур А.Н. и Хосайндок М.Р. была подтверждена концепция Андерсона–Шульца–Флори. Они доказали, что с уменьшением частиц

катализатора уменьшается углеродное число синтезируемых углеводородов (они становятся легче). Но отношение олефинов к парафинам зависит не только от размера частиц катализатора, а также от условий реакции и от воздействия растворимости произведенных углеводородов и поверхностных явлений катализатора [15].

Японский ученый Чун Д.Н. показал влияние предварительного восстановления железного катализатора диоксидом углерода. Процесс Фишера–Тропша проводился при различном содержании CO_2 (0 %, 20 %, 33 %, и 50 %) в синтез-газе в течение 20 часов при атмосферном давлении и температуре 280 °С. При увеличении концентрации диоксида углерода повышается содержание ценных углеводородов C_{5+} в продуктах и уменьшается производительность нежеланных продуктов, CH_4 и углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$ [16].

Эффекты воздействия восстановителей (CO и H_2) на железные катализаторы были изучены в работе [17]. При восстановлении катализатора водородом на поверхности формируется Fe_3O_4 и малое количество ϵ' - карбидов ($\text{Fe}_{2.2}\text{C}$), χ - карбидов ($\text{Fe}_{2.5}\text{C}$) и каменноугольный магнетит, а при восстановлении оксидом углерода образуется большое количество χ - $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$. Катализатор, обработанный оксидом углерода, показал наивысшую активность с начала процесса и остался неизменным до конца, в то время как с водородом активность в начале была мала, но по мере протекания процесса магнетит, преобразовывался в карбиды и активность катализатора росла. В связи с такими данными были сделаны выводы, что формирование карбидов железа на поверхностных слоях катализатора обеспечивает активные центры для процесса Фишера–Тропша, тогда как сформированный Fe_3O_4 играет незначительную роль в синтезе [17].

Железные катализаторы используются для производства низших алкенов при высокой температуре реакционной смеси или производства высокомолекулярных углеводородов при низкой температуре реакции.

Щелочные промоторы (например, K_2O), используемые для повышения активности и стабильности, уменьшают дисперсию оксидов железа и приводят

к образованию высокомолекулярных углеводородов [3,11]. Чун и другие авторы в 1996 доказали, что добавление калия повышает хемосорбцию CO_2 , но снижает – H_2 . Также калий повышает селективность по низшим углеводородам ($\text{C}_2\text{--C}_4$). Такие катализаторы имеют высокую конверсию водяного газа и стабильны к преобразованию H_2/CO [18]. Добавление марганца (в сочетании с щелочным промотором) увеличивает выход $\text{C}_3\text{--C}_5$ и уменьшает образование метана.

1.5 Производство железных катализаторов для синтеза Фишера–Тропша

Условие протекания процесса ФТ и возможные направления реакции, определяются катализатором. Способ приготовления, природа условий перевода в активное состояние исходного соединения оказывают основополагающее влияние на формирование катализатора и его свойства. В связи с тем, что каталитические реакции протекают на поверхности катализатора, применяемый катализатор должен иметь достаточно развитую площадь поверхности, доступную для реагентов [19–22]. Исходя из этого, метод приготовления катализатора должен обеспечивать развитую и доступную для реагентов площадь поверхности. Также катализатор должен обладать механической прочностью и устойчивостью, для того чтобы частицы катализатора в незначительной степени изменялись в ходе работы.

1.5.1 Метод осаждения

Для получения железного катализатора методом осаждения на первой стадии производится раздельное растворение железа и меди в азотной кислоте при повышенной температуре. После растворы очищают (100 гFe/л и 40 гCu/л) и хранят раздельно с небольшим избытком азотной кислоты (чтобы предотвратить осаждение продуктов гидролиза). Осаждение осуществляют,

подавая кипящие растворы нитратов железа и меди (40 гFe/л и 2 гCu/л) в приготовленный раствор соды, который также нагрет до температуры кипения. Сливание обоих растворов проводят в течение 2–4 мин до получения суспензии с pH 7–8, интенсивно перемешивая для удаления выделяющегося диоксида углерода. Суспензию фильтруют, твердую фазу промывают конденсатом до отсутствия щелочи и кристаллизуют из конденсата.

В эту массу добавляют такое количество раствора жидкого калиевого стекла, чтобы после пропитки получался катализатор с содержанием 25 массовых частей кремневой кислоты на 100 массовых частей железа. Технический раствор жидкого стекла обычно содержит SiO_2 и K_2O в массовом соотношении 2,5:1, поэтому вводимый избыток K_2O необходимо удалять. Для этого к массе добавляют определенное количество азотной кислоты и промывают конденсатом твердую фазу после фильтрования. Получаемый при этом осадок на фильтре имеет такой состав: 100 массовых частей Fe, 25 массовых частей SiO_2 , 5 массовых частей K_2O и 5 массовых частей Cu. Осадок подсушивают, формуют в «колбаски» и окончательно высушивают до остаточного содержания воды 3% массовых. Измельчением зерен до размера 2–5 мм и разделением крупных и мелких частиц процесс получения сырого катализатора закапчивается.

Восстановление катализатора проводят при 230 °C в течение 1 ч при атмосферном давлении и большой циркуляции водорода. В расчете на суммарное железо восстанавливают 20–30 % Fe в металлическую форму, а 45–50 % в двухвалентное железо; остальное железо находится в трехвалентной форме. Восстановленный пирофорный катализатор хранят в атмосфере инертного газа, а при транспортировке покрывают парафином для защиты от окисления [23].

Недостатками метода осаждения для промышленности являются большой расход реактивов и значительные объемы сточных вод.

1.5.2 Нанесение (пропитка) активного компонента на основу

Метод нанесения активного компонента на основу подразделяется на два вида: сорбирование – происходит взаимодействие между носителем и исходным веществом, пропитка – активный компонент вносят в растворенном состоянии в поры носителя [24].

Пористую основу пропитывают раствором, содержащим компоненты катализатора, которые в последующей обработке становятся активными. В качестве раствора применяют соли, которые потом легко удалить в процессе термообработки (нитраты, карбонаты, ацетаты) [25].

Данный метод включает в себя четыре стадии приготовления катализатора:

- 1) вакуумирование пористого носителя;
- 2) обработка носителя раствором;
- 3) удаление избытка раствора;
- 4) сушка, прокаливание.

Вакуумирование производят с целью улучшения однородности пропитки зерен и ускорения процесса. Также в место вакуумирования, можно применить метод заполнения пор газом, легко растворяющимся в пропитываемой среде. В промышленности часто опускают данную стадию из-за сложности проведения.

Пропитку проводят двумя методами: периодическим и непрерывным. Более однородный по составу катализатор получают непрерывной пропиткой. При использовании малорастворимых солей пропитку проводят многократно. После пропитки обязательной стадией является термообработка, для удаления растворов солей.

Недостатками метода пропитки являются ограничение в концентрации активного компонента и высокая температура разложения исходных компонентов.

1.5.3 Метод плавления

Плавленные катализаторы получают, сжигая порошкообразное электрическое железо или железо, полученное из карбониллов. Во время плавления вводятся активирующие добавки. Технология производства проста: приготовление шихты нужного состава, расплавление компонентов, охлаждение расплава, дробление массы до необходимых размеров частиц.

Катализаторы, полученные плавлением, после предварительного восстановления водородом при 450 °С, могут использоваться в синтезе со средним давлением.

Железные катализаторы с добавлением оксида алюминия, диоксида кремния и поташа, восстановленные при высоких температурах (900–1150 °С), обладают большей активностью, чем восстановленные при низких температурах. Катализаторы с составом 4–7 % Al_2O_3 , 4–6 % SiO_2 и 1–1,4 % K_2CO_3 при температуре 300–310 °С и давлении 2,0–2,5 МПа дают выход углеводородов 140–150 г/м³ (состав газа $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$). Введение в такой катализатор небольшого количества оксидов хрома, ванадия и титана увеличит срок его стабильной работы [26].

Достоинством таких катализаторов является высокая механическая прочность, но они имеют и очень весомый недостаток – малую величину удельной поверхности [27].

1.5.4 Спеченные катализаторы

Спеченные катализаторы изготавливают смешением высокодиспергированного порошка железа с концентрированным раствором буры (1%). Полученную пасту формируют в кубики и затем спекают в электропечи в присутствии водорода при температуре 850 °С в течении 4 часов. В качестве связующего применяют соли алюминия или силикат натрия. Данные катализаторы не требуют активации водородом [26].

Несмотря на высокую механическую прочность и стабильность, катализаторы имеют малую активную поверхность, что уменьшает их применение в промышленности.

1.5.5 Метод разложения солей

Данный метод основан на термическом разложении нитратов, оксалатов или других легко разлагающихся соединений, смешанных с промоторами до оксидов. После в потоке водорода их восстанавливают до чистых металлов. Полученный продукт представляет собой тонко раздробленный порошок. Когда требуются твердые зерна, продукт формуют в гранулы, таблетки или цементируют связующим материалом.

Недостатком метода разложения солей является не равномерное распределение активных центров по полученному катализатору.

1.6 Механизм протекания процесса Фишера–Тропша

Различные механизмы были предложены на протяжении многих лет. Все реакционные пути включают три основных стадии: образование цепи, рост цепи и обрыв цепи или десорбция [7]. Фишер в 1926 предложил в качестве промежуточных звеньев использовать карбиды железа. Этот механизм был исключен при подробном изучении рутениевых катализаторов, так как в процессе синтеза они не образует карбидов [3]. Для спиртов и других кислородосодержащих элементов, Тропш в 1951 году предложил «енольный» механизм, в котором водород добавляется уже к адсорбированному оксиду углерода с образованием оксиметиленовых соединений [3]. Пихлер и Шульц в 1970 предложили механизм присоединения оксида углерода. Было принято, что оксид углерода встраивается в цепь совместно с непредельными радикалами. В «алкил» механизме группа CH_3 считается инициатором роста цепи, а CH_2 – промотором (рисунок 1). Рост цепи возникает при последовательном

присоединении мономеров CH_2 . Образование продукта происходит из-за отщепления β -водорода или увеличения выхода водорода из α -алкенов и n -алканов [29]. Этот механизм был разработан на основе механизма, предложенного Фишером в 1926 году.

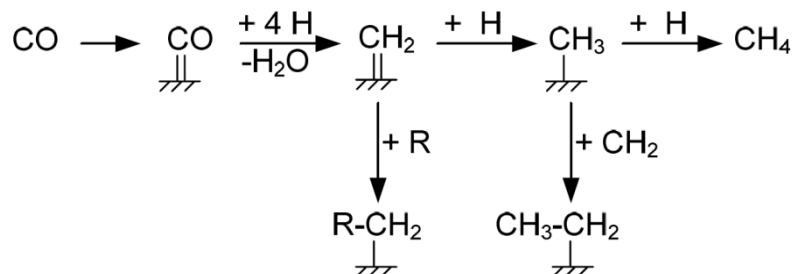
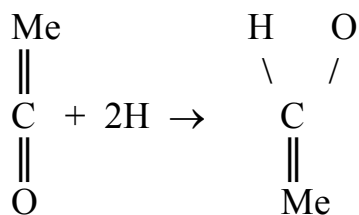


Рисунок 1 – Кинетическая схема реакции в процессе синтеза Фишера–Тропша в соответствии с "алкил" механизмом, $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ с $n \geq 0$

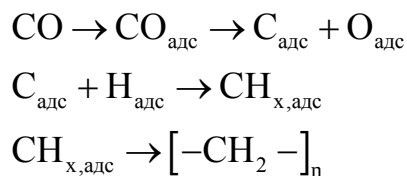
Рассмотрим механизм протекания реакций в синтезе Фишера–Тропша более подробно:

1) Образование первичного комплекса [28]:



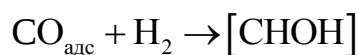
2) Рост цепи:

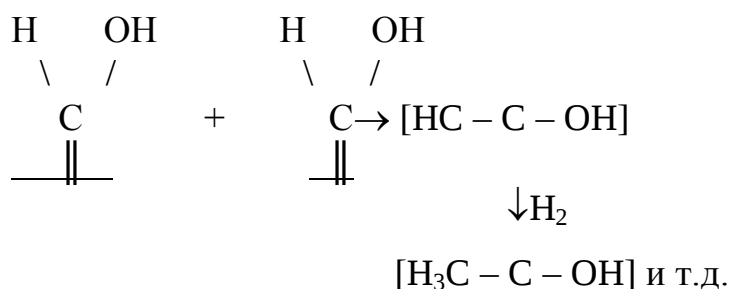
а) Диссоциативный механизм. Стадия, определяющая скорость реакции – диссоциативная адсорбция оксида углерода. Образующийся при этом углерод подвергается частичному гидрированию с генерацией реакционноспособных карбеновых частиц, которые далее быстро полимеризуются.



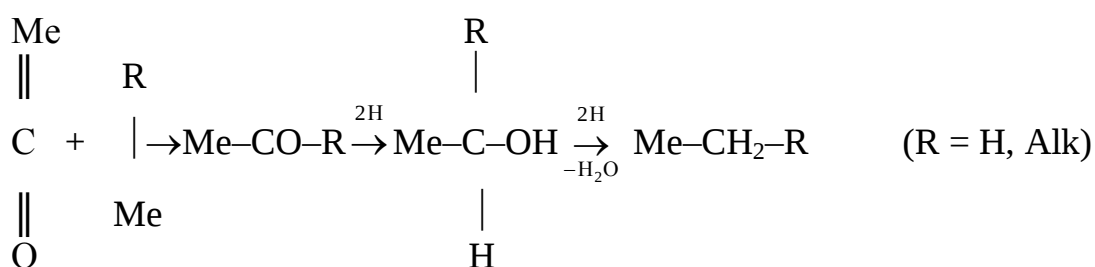
где $\text{C}_{\text{адс}}$ и $\text{O}_{\text{адс}}$ – вещества, адсорбированные на поверхность катализатора.

б) Полимеризационно-конденсационный механизм. В этом случае рост углеводородной цепи осуществляется путем поликонденсации интермедиатов:



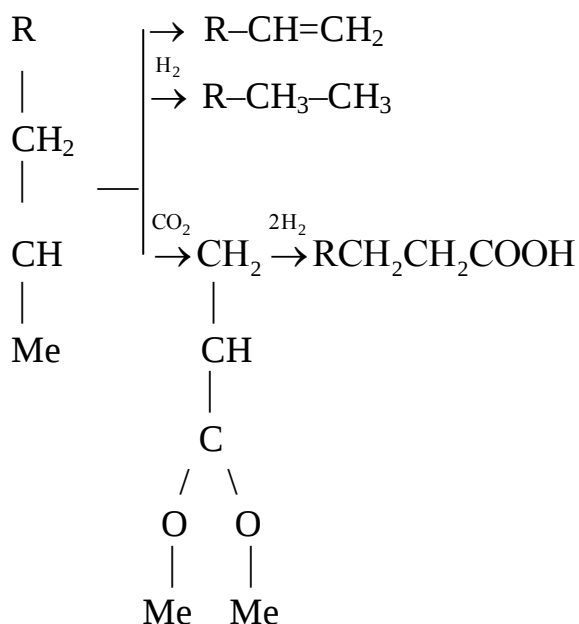


в) Механизм роста цепи путем включения оксида углерода. По этому механизму адсорбированная молекула оксида углерода внедряется по связи Me-C между поверхностным атомом металла и первым углеродным атомом адсорбированной им углеводородной цепи [28]:



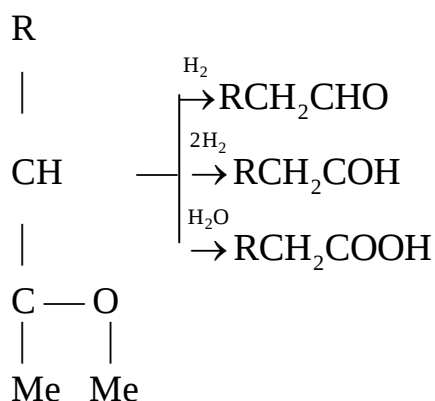
3) Обрыв цепи.

На поверхности катализатора в рассматриваемом синтезе одновременно присутствуют различные активные частицы, такие, как CO₂, H₂O, O, H, H₂, и все они могут включаться в процессы обрыва цепи. Например, прекращение роста цепи, не содержащей кислорода, может происходить посредством β - элиминирования водорода или при взаимодействии с молекулярным водородом или диоксидом углерода [28]:



При обрыве растущей алкильной цепи путем элиминирования атома β - водорода образуются α - олефины. Образование небольших количеств цис- и транс- β -олефинов в качестве первичных продуктов происходит, в тех редких случаях, когда растущая углеводородная цепь контактирует своим β -углеродным атомом с активным центром катализатора и цепь обрывается при элиминировании δ -водорода [28].

Обрыв цепи также происходит при взаимодействии с водородом или водой с образованием кислородсодержащих продуктов:



На поверхности катализатора присутствуют различные частицы, но они не все активные центры. Некоторые являются неактивными и не участвуют в синтезе [28].

1.7 Реакторы

В настоящее время в промышленности используют три типа реакторов (рисунок 2):

- 1) трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора;
- 2) барботажный реактор;
- 3) реактор с псевдоожиженным слоем катализатора.

Реакция Фишера–Тропша экзотермическая (при образовании CH_2 выделяется приблизительно 145 кДж). Основными критериями при разработке реактора являются регулировка температуры процесса отводом выделяющегося тепла. Скорость передачи тепла от частиц катализатора к поверхности

теплообменника в реакторе должна быть высокой, чтобы достичь изотермических условий. В качестве хладагента в теплообменнике используют воду.

Трубчатые с неподвижным слоем катализатора и барботажные реактора используются для низкотемпературного СФТ (220–250 °С), чтобы получить длинноцепочечные углеводороды. Синтез проводят на железных и кобальтовых катализаторах. В таком случае в процессе участвуют три фазы: жидкая, газообразная и твердая. В высокотемпературном синтезе (320–350 °С) используют реактор с псевдоожиженным слоем железного катализатора.

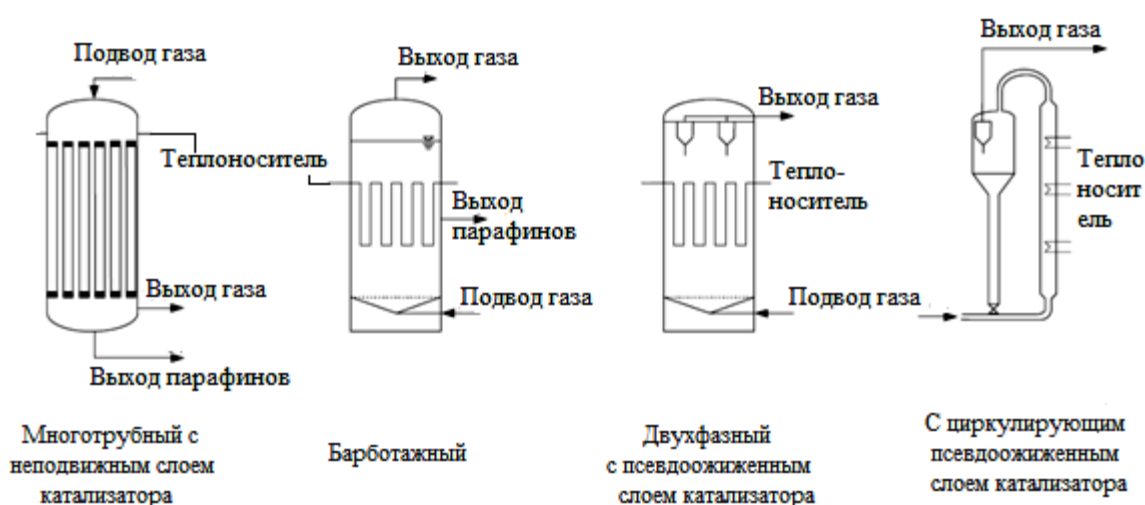


Рисунок 2 – Типы реакторов для процесса Фишера–Тропша

В трубчатых реакторах с неподвижным слоем катализатор (маленькие таблетки или экструдат) упакован в узкие трубки (диаметр меньше 5 см), которые с внешней стороны окружены водой. Большой расход синтез-газа пропускают через трубки, что приводит к турбулентности потока. Этот фактор обеспечивает хороший теплообмен и уменьшает осевые и радиальные температурные изменения. Много трубные реакторы с неподвижным слоем катализатора просты в эксплуатации и могут быть использованы в широком диапазоне температур. В них отсутствует проблема разделения жидких продуктов от катализатора. Основными недостатками этого типа реактора являются: 1) высокая металлоёмкость, 2) сложно равномерно увеличить механические параметры, 3) невозможно заменить катализатор во время

операции, 4) большой перепад давления (0,3–0,7 МПа). Этот последний недостаток связан с высокими затратами сжатия газа [9,30].

Компания Sasol имеет 5 больших многотрубных реакторов (диаметром 3 м с 2050 трубами, диаметром 5 см и высотой 12 м) [9], на заводе Сасолбург (Южная Африка), работающих с железными катализаторами при давлении 2,7 МПа, температуре 230 °С мощностью 500 баррелей с сутки. Компания Shell также использует много трубные реактора (7 м в диаметре, трубки диаметром меньше 5 см) на заводе в Бинтули (Малайзия). Реактор работает с кобальтовыми катализаторами. Мощность 8000 бар/реактор [30].

Барботажные реактора были разработаны компанией Kölbel и сотрудниками в пятидесятые года. В данном реакторе катализатор находится во взвешенном состоянии в высококипящем растворителе. Главной проблемой данных реакторов является сложность разделения продуктов от суспензии. В 1990 году компания Sasol представила улучшенную систему, чтобы преодолеть эту проблему [9]. Лимитирующей стадией реакции Фишера–Тропша является диффузия в порах (даже при низких температурах), следовательно, чем меньше частицы катализатора, тем выше активность процесса. По этой причине, система суспензии имеет более высокую активность на единицу массы катализатора, чем реактор с неподвижным слоем. Суспензионная фаза хорошо перемешивается и стремится к изотермическому режиму. Такие реактора имеют более эффективный контроль селективности при высокой конверсии. Падение давления примерно в четыре раза меньше, чем в трубчатом реакторе, что приводит к снижению затрат на сжатие газа [31]. Катализатор может быть удален во время процесса. Увеличение реакционного объема можно достичь путем увеличения диаметра и высоты реактора. Однако для больших реакторов необходимо тщательно рассчитывать параметры суспензии, и её ввод в реактор, так как содержание газа трудно контролировать и регулировать [9]. Стоимость барботажного реактора составляет 25 % от многотрубного. В настоящее время, компания Sasol работает с катализаторами на основе железа.

Барботажные реактора с мощностью 17000 баррелей в сутки расположены в Катаре [30,32].

Двухфазные реактора с псевдооживленным слоем катализатора применяются для высокотемпературного процесса. Реактор с циркулирующим псевдооживленным слоем был разработан фирмой Kellogg и применяется компанией Sasol в Сасолбурге, г. Секундаи Моссел-Бей (компания Синтол). В настоящее время такие реактора используются только в компании Моссел-Бей [30]. Все остальные были заменены на реактор с квазистационарным слоем катализатора мощностью от 11000 и 20000 баррелей в сутки (SAS, Sasol Advanced Synthol). В реактор с псевдооживленным слоем катализатор подается снизу вместе с сырьевым газом. Некоторое количество катализатора поднимается с газом, они осаждаются в циклонах и направляются в стояк. Для достижения высокого коэффициента конверсии необходимо поддерживать регулярную загрузку катализатора в реакционную зону. Тем не менее, падение давления в реакционной зоне не должно превышать перепада давления на стояке, поэтому необходимо постоянное удаление катализатора и добавление свежего [30]. Преимущества реактора с квазистационарным слоем по сравнению с двухфазным реактором с псевдооживленным слоем катализатора: 1) отношение катализатор/газ в реакционной зоне в два раза выше; 2) затраты на строительство меньше (на 40%); 3) легче регулировка температурного режима (могут быть установлены змеевики с большей поверхностью теплообмена из-за большего диаметра реактора); 4) низкий коэффициент рециркуляции; 5) ниже перепад давления в реакторе и от сюда; 7) более низкие затраты на сжатие газа [31,33].

1.8 Кинетика реакций

Кинетика процесса Фишера–Тропша на кобальтовых и железных катализаторах была описана в 1999 году ученым Лааном [6]. Он также описал кинетику конверсии водяного газа, наблюдаемую на железных катализаторах.

Кинетика синтеза с участием кобальтовых катализаторов проще, чем с участием железных, из-за отсутствия конверсии водяного газа. Однако исследований в области кинетики процесса не много. Саруп и Войцеховский в 1989 году разработали шесть различных уравнений скорости для формирования мономеров CH_2 , основываясь на «карбидной» и «енольно/карбидной» теориях механизма протекания реакции. Йетс и Саттерфилд в 1991 году описали кинетические уравнения, разработанные Сарупом (таблица 1). Они содержат только два регулируемых параметра: кинетический параметр (k_{FT}) представляет собой константу скорости поверхности, а другой параметр – коэффициент адсорбции (a_{FT}) [6]. Процесс проводился на кобальтовом катализаторе при температуре 220–240 °С [35].

Таблица 1 – Кинетические уравнения и значение параметров процесса Фишера–Тропша

$r_{\text{FT}} = \frac{k_{\text{FT}} \cdot p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}}{(1 + a_{\text{FT}} \cdot p_{\text{CO}})^2}$	$k_{\text{FT}, 240^\circ\text{C}}$ (моль/(с·кг·Па ²))	$1.26 \cdot 10^{-12}$
	$k_{\text{FT}, 220^\circ\text{C}}$ (моль/(с·кг·Па ²))	$8.85 \cdot 10^{-13}$
	$E_{\text{A, FT}}$ (кДж/моль)	92.7-94.5
	$a_{\text{FT}, 240^\circ\text{C}}$ (Па ⁻¹)	$1.16 \cdot 10^{-5}$
	$a_{\text{FT}, 220^\circ\text{C}}$ (Па ⁻¹)	$2.23 \cdot 10^{-5}$

Кинетика реакций, протекающих на железных катализаторах, была описана учеными Хаффтом и Шаттерфильдом в 1984 году, а также Циммерманом и Букуром в 1990 году (таблицы 2,3) [36,37]. Было показано, что скорость реакции на железном катализаторе возрастает с увеличением парциального давления водорода и уменьшается с ростом парциального давления водяного пара. Диоксид углерода в качестве ингибитора торможения менее перспективен, чем водяной пар, из-за большой разницы в коэффициентах адсорбции [2]. Тем не менее, Ледакович и другие авторы учитывают влияние конверсии водяного пара на скорость протекания реакции. Конверсия водяного пара имеет наибольшее влияние на К-промотор железных катализаторов, которые имеют наибольшую активность [36].

Таблица 2 – Влияние конверсии водяного газа на изменение скорости реакции Фишера–Тропша

Реакция Фишера–Тропша	$r_{FT} = k_{FT} \cdot \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{(P_{CO} + a_{FT} \cdot P_{H_2O} + b_{FT} \cdot P_{CO_2})}$
С учетом конверсии водяного газа (КВГ)	$r_{КВГ} = k_{SH} \cdot \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2} - (P_{CO} \cdot P_{H_2O}) / K_{p,CO_2}}{(P_{CO} + a_{SH} \cdot P_{H_2O} + b_{SH} \cdot P_{CO_2})}$
Константа равновесия реакции КВГ	$K_{p,CO_2} = 1 / K_{p,CO} = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}$ $K_{p,CO} = \exp\left(\frac{2073}{T} - 2,029\right)$

Таблица 3 – Кинетические параметры СФТ без учета и с учетом конверсии водяного газа

Процесс	$k_{0,i}$ (моль/(с·кг·Па))	$E_{A,i}$ (кДж/моль)	a_i	b_i
СФТ				
Циммерман(1990)	8.58	86	4.8	0.33
Ридель (2003)	1.77	72	33	2.7
КВГ				
Циммерман (1990)	$9.33 \cdot 10^6$	132	21	0
Ридель (2003)	$3.34 \cdot 10^{-2}$	55	65	7.4

1.9 Продукты процесса Фишера–Тропша

Состав продуктов синтеза Фишера–Тропша зависит от процесса переработки. Поэтому продукты, полученные низкотемпературным (НТФТ) (таблица 4) и высокотемпературным (ВТФТ) (таблица 5) синтезами отличаются.

Основными продуктами НТФТ являются углеводороды с низкой температурой кипения. Более легкие углеводороды (пропан, бутан) извлекаются избытком кислот цеолита. В настоящее время, пропилен используется в производстве полипропилена, акрилонитрила и других продуктов нефтехимии. Этилен используется в основном для производства

полиэтилена и поливинилхлорида. Более тяжелые углеводороды ($C_{12} - C_{15}$) извлекаются с помощью гидроформилирования, для производства моющих средств. Неблагоприятными продуктами НТФТ являются кислородсодержащие соединения, так как они окисляют металлическое оборудование. В процессе гидродеоксигенизации получается вода, которая ухудшает выход целевого продукта катализа [38].

Таблица 4 – Перечень процессов для улучшения продуктов получаемых низкотемпературным синтезом Фишера–Тропша

Процесс	Задача
Олигомеризация легких продуктов	Увеличение соотношения дизель/бензин. Уменьшение давления паров бензина.
Ароматизация, изомеризация и алкилирование	Улучшение октанового числа, плотности и низкотемпературных свойств.
Гидрогенизация	Удаление нежелательных оксигенатов, алкенов и диенов для лучшей стабильности при хранении.

Спектр продуктов, получаемых ВТФТ шире, чем при НТФТ. Продуктами высокотемпературного синтеза являются: линейные алканы и изо-алканы, низшие алкены, оксигенаты. Основными продуктами ВТФТ являются легкая бензиновая фракция и сырье для производства смазочного масла.

Таблица 5 – Перечень процессов для улучшения продуктов получаемых высокотемпературным синтезом Фишера–Тропша

Процесс	Задача
Гидрокрекинг слаболетучих продуктов	Увеличение интервала выкипания средних дистиллятов. Улучшение низкотемпературных свойств.
Гидропереработка	Насыщение алканов. Удаление нежелательных оксигенатов для лучшей стабильности при хранении.
Каталитическая депарафинизация / гидроизомеризация	Получение смазочных масел.

В таблице 6 представлены современные разработки железных катализаторов для синтеза Фишера–Тропша [39–46].

Таблица 6 – Патенты по исследованию метода Фишера–Тропша

№ патента	Изобретение	Результат
RU 2422202 [39] опубл. 27.06.11	В патенте описан катализатор СФТ с использованием в качестве активных и селективных центров процесса СФТ остаточных после восстановительной активации поверхностных металл-оксидных структур, восстанавливающихся в диапазоне температур 500–800°C. Параметры процесса: температура от 180 до 300 °C, давление от 0,1 до 3 МПа.	Технический результат – увеличение выхода жидких продуктов синтеза C_{5+} , рост селективности по углеводородам C_{5+} (до 91%) и снижение селективности по метану (около 2–3%). Полимеризующая активность катализатора составляет 0,73–0,95.
RU 2292238 [40] опубл. 27.01.07	Разработан катализатор на основе переходного металла, имеющего высокоразвитую поверхность, гладкую однородную морфологию поверхности, равномерное распределение кобальта по подложке и малый размер кристаллитов металла. Катализаторы готовят в условиях некислового раствора при pH выше чем около 7,0 и принимая в качестве исходного некислое комплексное соединение переходного металла.	Полученные катализаторы имеют более высокоразвитую поверхность, более гладкую, более однородную морфологию поверхности, более равномерное распределение активных участков и меньший размер кристаллитов, чем ФТ катализаторы известного уровня техники. Они является эффективным адсорбентом – монооксид углерода.

Продолжение таблицы 6

RU 2375406 [41] опубл. 10.12.09	Исследован реактор с несколькими компактными каталитическими модулями, каждый из которых содержит набор пластин, которые образуют каналы для проведения синтеза с размещенными в них сменными газопроницаемыми каталитическими структурами и смежные каналы для теплоносителя; процесс идет в две последовательные стадии; каждая стадия выполняется в нескольких реакторных модулях, через которые проходят реакционные газы в виде параллельных потоков; на каждой стадии одинаковое число реакционных модулей; на первой стадии скорость потока газа составляет от 1000/ч до 15000/ч, а температура находится в интервале от 190 °С до 225 °С; газы между последовательными стадиями охлаждаются до температуры в интервале от 40 °С до 100 °С, и затем подвергаются обработке на второй стадии.	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.
--	--	---

Продолжение таблицы 6

RU 2375406 [42] опубл. 10.07.13	Изобретение относится к вариантам способа осуществления процесса Фишера–Тропша для получения жидких углеводородов, содержащих в основном дизельное топливо или дизельную смесь, с получением жидкого углеводородного продукта, содержащего менее 10 масс.% воска ($>C_{23}$) и более 65% дизельной фракции (C_9-C_{23}).	Настоящее изобретение позволяет получать дизельную фракцию без дополнительной последующей обработки продукта.
RU 2455066 [43] опубл. 10.07.12	Описан катализатор синтеза Фишера–Тропша, содержащий носитель из цеолита Hβ и каталитически активное вещество – кобальт. Носитель дополнительно содержит бемит и представляет собой полые цилиндры с соотношением внутреннего диаметра к внешнему 0,5–3:2–7 мм со следующим составом катализатора (масс.%): кобальт – 10–40; бемит– 6–18; цеолит – 48–81.	Получен эффективный катализатор синтеза Фишера–Тропша, обеспечивающий увеличение выхода и селективности целевого продукта.

Продолжение таблицы 6

RU 2450044 [44] опубл. 10.05.12	Описана активации катализатора на основе железа, содержащего железо с положительной степенью окисления, в котором упомянутый катализатор на основе железа вводят в контакт в реакторе с восстановительным газом в виде сочетания H_2 и CO, в молярном соотношении H_2/CO от 100:1 до 1:100, при температуре 245 °С, но ниже 280 °С, давлении восстановительного газа выше 0,5 МПа, но не выше 2,2 МПа и часовой объемной скорости всего подаваемого в реактор газа 6000 мл/грамм катализатора/час.	Технический результат – повышение активности и увеличение срока службы катализатора.
RU 2440400 [45] опубл. 20.01.12	Исследуется способа получения синтетических жидких углеводородов синтеза Фишера–Тропша на неподвижном слое катализатора в вертикальном кожухотрубчатом реакторе с подачей теплоносителя в кожух по достижении степени превращения синтез-газа от 60 до 80% градиент давления вдоль трубок понижают до величины менее 0,1 бар/м и поддерживают таким в течение всего процесса.	Технический результат – достижение оптимального диапазона температур в слое катализатора, что способствует улучшению тепло- и массопереноса при одновременном исключении затопления трубок с катализатором жидкими продуктами реакции.

Продолжение таблицы 6

WO 2010134832 [46] опубл. 21.11.10	Способ получения нанесенного металлсодержащего катализатора, по которому 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 золь 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.	Заявленный способ позволяет получать широкую гамму гранулированных НМК, представляющих собой металлсодержащий компонент, введенный (нанесенный) на внутреннюю и внешнюю поверхность носителя. Металлсодержащим компонентом в данном способе могут являться один или несколько металлов, оксидов металлов, карбидов металлов, сульфидов металлов, других соединений металлов и/или их смесей. Носителями в данном способе могут быть любые широко используемые носители катализаторов: цеолиты, алюмосиликаты, силикагели, углеродные носители любых форм, оксиды металлов (например, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2 и др.), металлы или их смеси.
---	---	---

2 Практическая часть

2.1 Исследуемый материал

Анализ методов получения железных катализаторов показал, что основными недостатками их являются такие характеристики как: большой расход реактивов, значительные объемы сточных вод (осаждение); ограничение в концентрации активного компонента и высокая температура разложения исходных компонентов (пропитка); малая величина удельной поверхности (плавление и спекание); не равномерное распределение активных центров (разложение солей).

Для устранения всех этих недостатков был разработан метод электрического взрыва.

Исследуемый материал представляет собой ультрадисперсный железный порошок, изготовленный с использованием оборудования ряда лабораторий Института физики высоких технологий (НИИ высоких напряжений) Томского политехнического университета.

Железный катализатор синтеза Фишера–Тропша получен методом электрического взрыва в разных газовых средах [47,48].

Метод ЭВП – резкое изменение физического состояния металла в результате интенсивного выделения в нем энергии при пропускании импульсного тока большой плотности ($j > 10^6$ А/см²), приводящее к нарушению металлической электропроводности и сопровождающееся разлетом продуктов диспергирования, генерацией ударных волн и электромагнитного излучения [49]. В процессе взрыва металл находится в неравновесном состоянии из-за резкого перепада температуры, воздействия электрического и магнитного полей, интенсивного тепло- и массопереноса, ионизации, диффузии.

Данный процесс сопровождается яркой вспышкой света, резким звуком, ударной волной, распространяющейся в окружающей проводник среде. Продуктами разрушения проводника являются пары и мельчайшие частицы

металла, которые в определенных условиях могут взаимодействовать с окружающей средой, образуя различные химические соединения [50–55].

Принципиальная схема установки представлена на рисунке 3 [56].

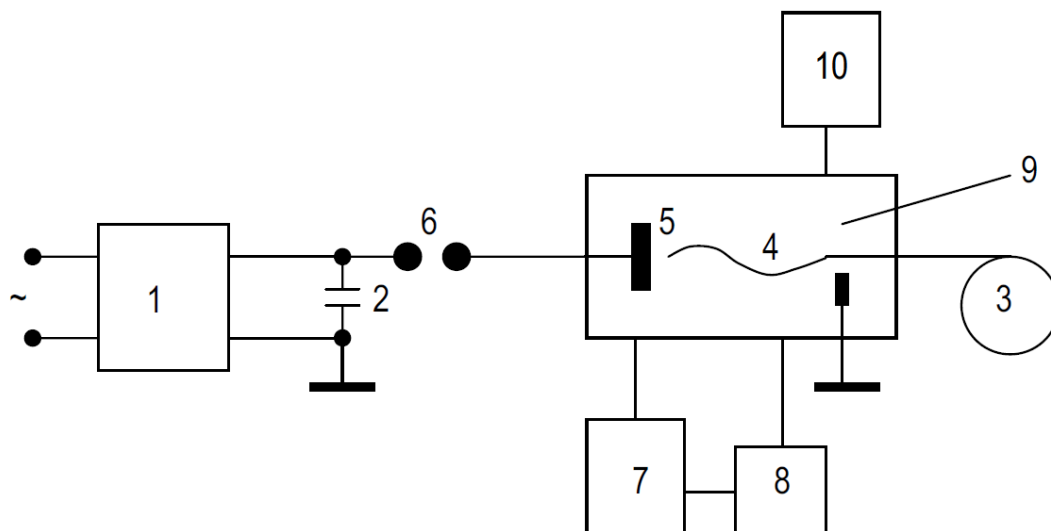


Рисунок 3 – Принципиальная схема установки для производства нанопорошков методом ЭВП:

1 – высоковольтный источник питания; 2 – емкостной накопитель энергии; 3 – механизм подачи проволоки; 4 – взрываемый проводник; 5 – высоковольтный электрод; 6 – коммутатор; 7 – накопитель порошка; 8 – вентилятор; 9 – рабочая камера; 10 – система газового снабжения.

Емкостный накопитель энергии (2) заряжается от высоковольтного источника (1). Механизм подачи проволоки (3) обеспечивает автоматическую подачу взрываемого отрезка проволоки (4) в межэлектродный промежуток. При достижении проволокой высоковольтного электрода (5) срабатывает коммутатор. На отрезок проволоки подается разряд накопителя и проволока взрывается. Данный процесс сопровождается яркой вспышкой света, резким звуком, ударной волной, распространяющейся в окружающей проводник среде (рисунок 4). Продуктами разрушения проводника являются пары и мельчайшие частицы металла, которые в определенных условиях могут взаимодействовать с окружающей средой, образуя различные химические соединения. Образовавшийся порошок собирается в накопителе (7). С помощью вентилятора (8) очищается газ от порошка и подается обратно в камеру. Перед началом работы объем камеры вакуумируется, затем заполняется требуемой

газовой атмосферой. Эти функции выполняет система газового снабжения (10) [56].

Характеристики процесса:

- 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;

В качестве газовой фазы использовались оксид и диоксид углерода и азот [55].

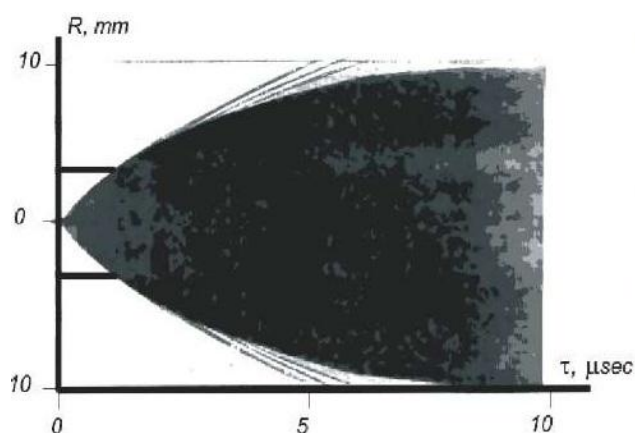


Рисунок 4 – Фоторазвертка ударной волны и расширения продуктов взрыва

На рисунке 5 можно видеть этапы развития электрического взрыва проводника. Высокая скорость ввода энергии дает возможность перегрева материала, в результате чего его испарение имеет взрывной характер. При этом пар разлетается в окружающий газ с высокой скоростью. Это обеспечивает быстрое снижение концентрации пара и сконденсировавшихся частиц, а также их охлаждение [57]. То есть, обеспечиваются условия для получения частиц малого размера.

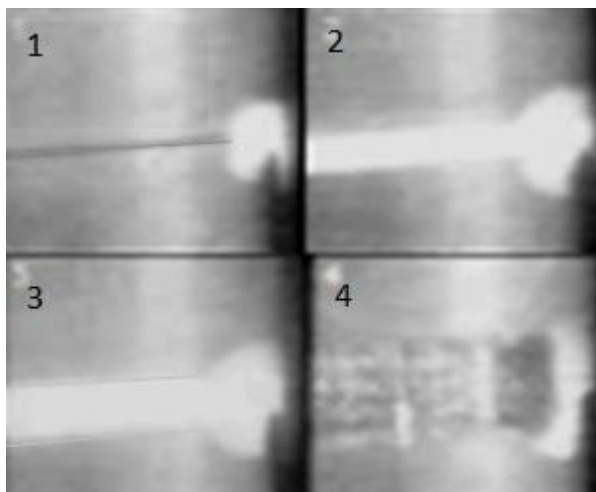


Рисунок 5 – Стадии электрического взрыва проводников:

1 – пробой с электрода на проволочку; 2 – образование плазменного шнура; 3 – его расширение; 4 – разлёт расширяющихся продуктов взрыва.

Катализаторы, полученные методом электрического взрыва, имеют размер частиц от 1 до 450 мкм. Для тестирования катализатора на каталитической установке пригодны гранулы размером от 1 до 3 мм, поэтому полученные порошки предварительно подвергались таблетированию.

В качестве связующего использовался поливиниловый спирт $[-CH_2CH(OH)-]_n$ с концентрацией 8 % массовых. Порошок обрабатывался связующим в два этапа с промежуточным перемешиванием. Для прессования использовалась матрица с внутренним диаметром 13 мм. Ультрадисперсный порошок подвергался прессованию под давлением 25 МПа с выдержкой при максимальном давлении 30 секунд. Полученные брикеты высушивались при атмосферном давлении и комнатной температуре в течение суток. На следующем этапе брикеты подвергались дроблению в фарфоровой ступке с последующим просеиванием в сите 1–2 мм. Отобранная фракция использовалась для проведения исследований.

2.2 Методы исследования катализаторов и продуктов синтеза

Для анализа физико-химических свойств катализатора были проведены исследования гранулометрического состава, удельной поверхности, рентгенофазовый анализ, сканирующая микроскопия и парамагнитный резонанс. Для анализа продуктов синтеза использовалась хроматография.

2.2.1 Определение гранулометрического состава

Размер частиц является одним из важнейших показателей катализаторов. Гранулометрический состав образцов определяли с помощью лазерного измерителя размера частиц «HORIBA LA-950S2» (Япония).

Определение размера частиц методом лазерной дифракции основано на измерении углового распределения интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через диспергированный образец. Крупные частицы преимущественно рассеивают свет под малыми углами к лазерному пучку, тогда как мелкие частицы – под большими углами. С использованием теории светорассеяния, предложенной ученым Густавом Ми, определяют размеры частиц, формирующих индикатрису рассеяния, совпадающую с измеренными данными об угловой зависимости интенсивности рассеянного света. Размер частиц выражается в виде диаметра сферы эквивалентного объема.

Данный прибор позволяет работать с частицами в диапазоне от 0,01 до 3000,00 мкм. Технология определения основана на принципе анализа дифракционной картины. Дисперсионной средой служила дистиллированная вода, которая обеспечивала необходимую смачиваемость и разделение частиц. Разумеется, что погрешность в данных исследованиях может быть выражена в некоторой доле “слипшихся”, агломерированных частиц вследствие метода получения катализаторов, а также динамичностью дисперсной системы, в

которой суспендирован катализатор. Схема лазерного дифракционного анализатора представлена на рисунке 6 [58].

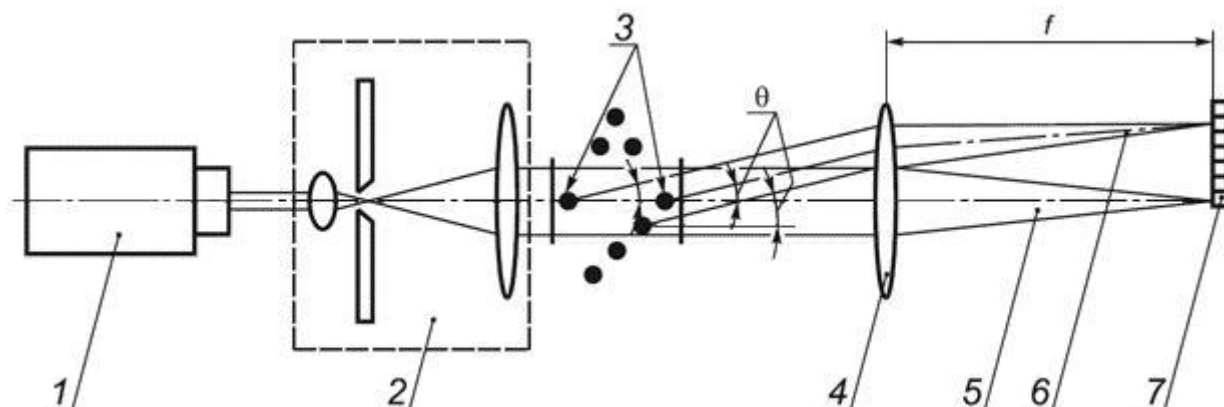


Рисунок 6– Схема лазерного дифракционного анализатора:

1 – источник электромагнитного излучения (лазер); 2 – блок формирования луча (расширитель); 3 – частицы, взвешенные в образце; 4 - линза; 5 – нерассеянный луч; 6 – рассеянное излучение; 7 – многоэлементное фотоприемное устройство; θ – угол рассеяния; f – фокусное расстояние линзы.

Многоэлементным фотоприемным устройством регистрируются индикатрисы рассеивания (рисунок 7). В ходе решения обратной задачи рассеяния для моделей частиц сферической формы определяют средний размер частиц и счетную концентрацию[58].

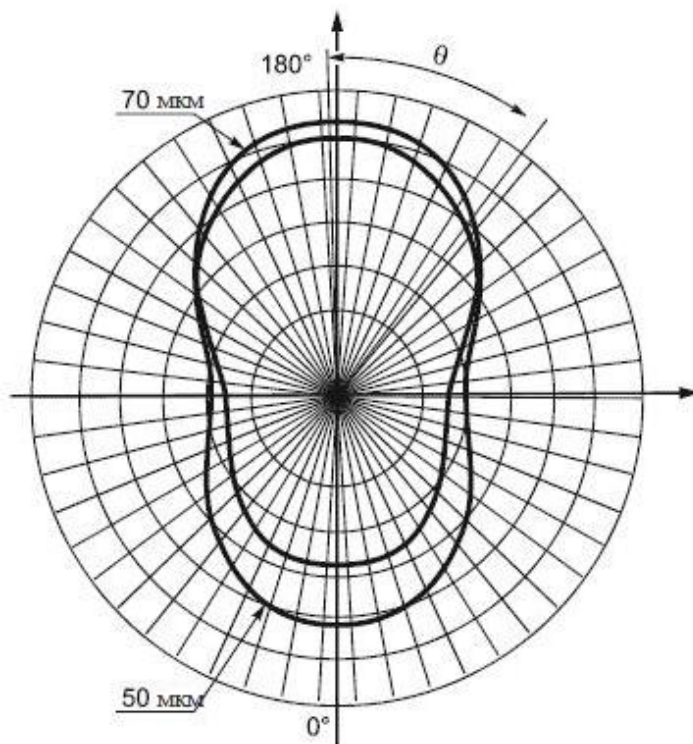


Рисунок 7 – Индикатриса рассеяния для частиц размером 50 и 70 мкм

При выполнении измерений соблюдаются следующие условия:

- температура окружающей среды 20 ± 10 °C;
- влажность от 30% до 80%;
- давление от 84 до 106 кПа;
- напряжение питающей сети 230 В;
- в зоне размещения лазерного дифракционного анализатора должны отсутствовать механические вибрации частотами до 30 Гц и амплитудой виброперемещений более 0,75 мм;
- колебания температуры в период выполнения измерений или за нормируемое время не должны быть более ± 1 °C.

2.2.2 Удельная поверхность и пористость катализатора

В определении свойств катализаторов важнейшее значение имеют выбираемые методы анализа каталитических систем. Активность катализатора в той или иной реакции является основополагающим критерием в катализе гетерогенных систем. В связи с этим в настоящее время первоочередным экспериментальным методом исследования катализаторов является определение удельной поверхности и размера пор катализаторов.

Удельная поверхность является усреднённой характеристикой размеров внутренних полостей (каналов, пор) пористого тела или частиц раздробленной фазы дисперсной системы. Её значение выражают отношением общей поверхности пористого или диспергированного в данной среде тела к его объёму или массе. Она пропорциональна дисперсности и обратно пропорциональна размеру частиц дисперсной фазы [59]. Структура пор влияет на доступность и стабильность поверхности, стойкость против отравления, селективность и теплопроводность. От величины удельной поверхности зависят поглотительная способность адсорбентов, эффективность твёрдых катализаторов. Измеряемая величина удельной поверхности зависит от размеров сорбируемых молекул. Одно и то же вещество при сорбции крупных

молекул имеет меньшую удельную поверхность, а при сорбции мелких молекул – большую. Удельную поверхность чаще всего определяют по количеству адсорбированного материалом инертного газа и по воздухопроницаемости слоя порошка или пористого материала.

Удельную поверхность образцов измеряли с помощью аппарат СОРБИ-М. Для определения удельной поверхности в данном аппарате используют теорию Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ).

В качестве газа-адсорбата применяют азот газообразный ГОСТ 9293 – 74 (особой чистоты, объемная доля не менее 99,999 %). В качестве газа-носителя – газообразный гелий ТУ 0271-001-45905715-02 (марка 6.0, объемная доля не менее 99,9999 %). Измерение удельной поверхности включает в себя несколько циклов адсорбции-десорбции и проходит в автоматическом режиме. Для работы с прибором используется специализированное программное обеспечение SORBI-M.

2.2.3 Рентгенофазовый анализ

Основной задачей качественного фазового анализа является идентификация кристаллических фаз в минералах, сплавах и других веществах на основе присущих только им значений межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и интенсивности дифракционного отражения (I_{hkl}). Каждому индивидуальному соединению присущ свой набор значений d_{hkl} , I_{hkl} . По трем самым сильным дифракционным отражениям с использованием порошковой базы данных (PDF-2) можно идентифицировать фазу в образце. Если в состав образца входят две и больше фаз, то последовательно определяется состав каждой фазы, причем каждый раз интенсивность самого сильного отражения принимается за 100 % и затем пересчитываются интенсивности остальных дифракционных отражений.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 S (Япония) с независимым режимом сканирования θ - 2θ

(Брэгговский угол) образца и счетчика с использованием приставки для вращения образца. Применяемое излучение $\lambda=1,541 \text{ \AA}$. На дифрагированном пучке расположен графитовый монохроматор. Диапазон углов 2θ составлял от 5 до 100 градусов. Напряжение на трубке 40 кВ, ток 30 мА. Шаг сканирования 0,02 градуса. Идентификация фаз проводилась с применением базы данных PDF-2. Математическая обработка дифрактограмм осуществлялась с помощью программного обеспечения Shimadzu.

Принципиальная схема дифрактометра представлена на рисунке 8. Главные компоненты дифрактометра: рентгеновская трубка и детектор размещаются на подвижном устройстве, называемом гониометром. Это система точной установки и отслеживания угла излучения по отношению к поверхности образца. Одно плечо гониометра задает угол облучения образца рентгеновской трубкой, другое определяет угол брэгговского отражения излучения от образца (детектируемый сигнал). Детектор непрерывно во время движения (при изменении угла) регистрирует интенсивность рентгеновского излучения. Остальные части оптической схемы дифрактометра придают излучению такие свойства, чтобы оптимизировать его для решения тех или иных задач дифрактометрических исследований [60].

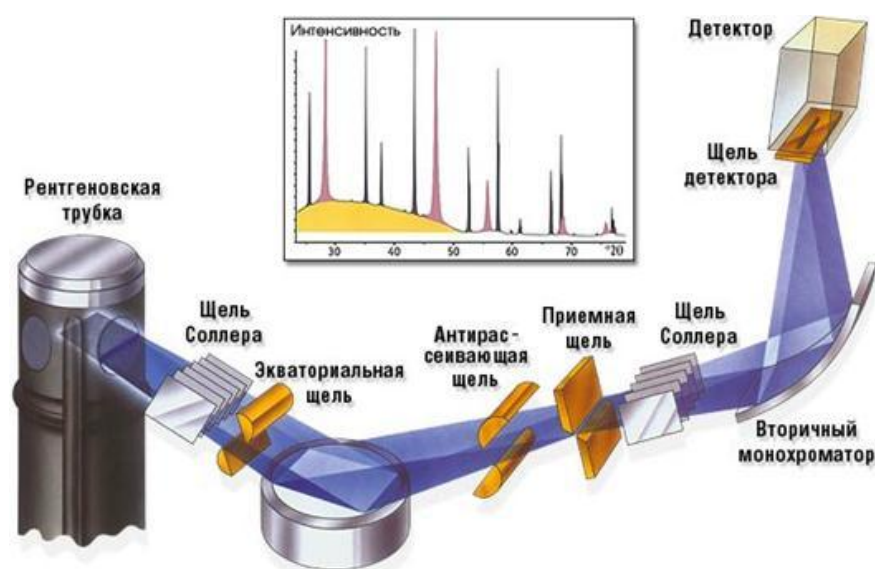


Рисунок 8 – Принципиальная схема дифрактометра

2.2.4 Сканирующая микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) является наиболее универсальным классическим методом исследования структурных дефектов кристаллов, используется непосредственно для анализа морфологических особенностей, ориентации дефектов относительно решетки матрицы, определения их размеров.

Принцип действия основан на сканировании по объекту сфокусированным пучком электронов и регистрации детектором сигнала, возникающего в результате взаимодействия электронов с веществом.

Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа (рисунок 9) включает в себя источник электронов, оптическую систему для фокусировки электронов и сканирования (электронную колонну), камеру с образцом и детекторы для регистрации сигнала, а также систему откачки, необходимую для создания вакуума в микроскопе. Необходимо помнить, что в воздухе электрон не сможет долететь от источника до образца, т.к. столкнется с молекулами воздуха на своем пути, поэтому вакуум в пушке, колонне и камере микроскопа является необходимым условием для работы микроскопа [61].



Рисунок 9 – Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа

Испускаемые катодом электроны, проходя через систему электронной оптики, фокусируются и ускоряются в направлении образца. В процессе сканирования сфокусированным пучком по поверхности образца происходит эмиссия вторичных электронов, которые регистрируются детектором. Таким образом, на систему сбора данных поступает информация о координатах пучка на образце и величине сигнала с детектора. При построении изображения каждой точке образца приписывается яркость пропорциональная величине сигнала, измеренного в момент, когда пучок находился в этой точке [61].

2.2.5 Электронный парамагнитный резонанс

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) основан на взаимодействии вещества с магнитным полем. Метод определяет наличие неспаренных электронов, чем их количество больше, тем активнее материал [62].

Для измерения ЭПР используют радиоспектрометры (спектрометры ЭПР), в которых при постоянной частоте и медленном изменении магнитного поля регистрируется изменение поглощаемой в образце мощности (рисунок 10) [61]. В ЭПР прямого усиления высокочастотные колебания от клистрона по волноводному тракту подаются в объёмный резонатор, помещённый между полюсами электромагнита. Прошедшие через резонатор или отражённые от него электромагнитные волны попадают на детектор. Изменение поглощаемой в образце мощности регистрируется по изменению тока детектора. Для повышения чувствительности поле модулируют с частотой Ω равной 30 Гц – 1 МГц. При наличии в образце поглощения ток детектора также оказывается промодулированным, что позволяет использовать его для усиления сигнала узкополосные усилители и наблюдать сигнал на экране осциллографа. В супергетеродинных спектрометрах ЭПР на детектор подаётся мощность от дополнительного клистрона (другой частоты). В этом случае

сигнал с детектора усиливается на разностной частоте основного и дополнительного к्लитронов [63].

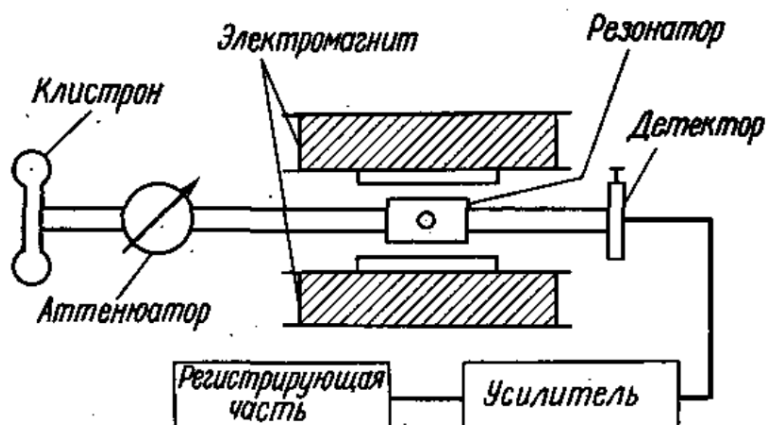


Рисунок 10 – Блок-схема спектрометра ЭПР

Электронный парамагнитный резонанс проводился с помощью спектрометра JEOLJES-FA100, обладающего чувствительностью $7 \cdot 10^9$ спин/гр. в диапазоне частот 8,75 – 9,65 ГГц.

2.2.6 Хроматографический анализ продуктов

Хроматография – это метод разделения и определения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной. Неподвижной (стационарной) фазой служит твердое пористое вещество (часто его называют сорбентом) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу, иногда под давлением [64].

Компоненты анализируемой смеси (сорбаты) вместе с подвижной фазой передвигаются вдоль стационарной фазы. Ее обычно помещают в стеклянную или металлическую трубку, называемую колонкой. В зависимости от силы взаимодействия с поверхностью сорбента (за счет адсорбции или по какому-либо другому механизму) компоненты будут перемещаться вдоль колонки с разной скоростью. Одни компоненты останутся в верхнем слое сорбента, другие, в меньшей степени, взаимодействующие с сорбентом, окажутся в

нижней части колонки, а некоторые и вовсе покинут колонку вместе с подвижной фазой (такие компоненты называются неударживаемыми, а время их удерживания определяет “мертвое время” колонки). Таким образом, происходит быстрое разделение сложных смесей компонентов. На рисунке 11 представлена принципиальная схема газо-жидкостного хроматографа [64].

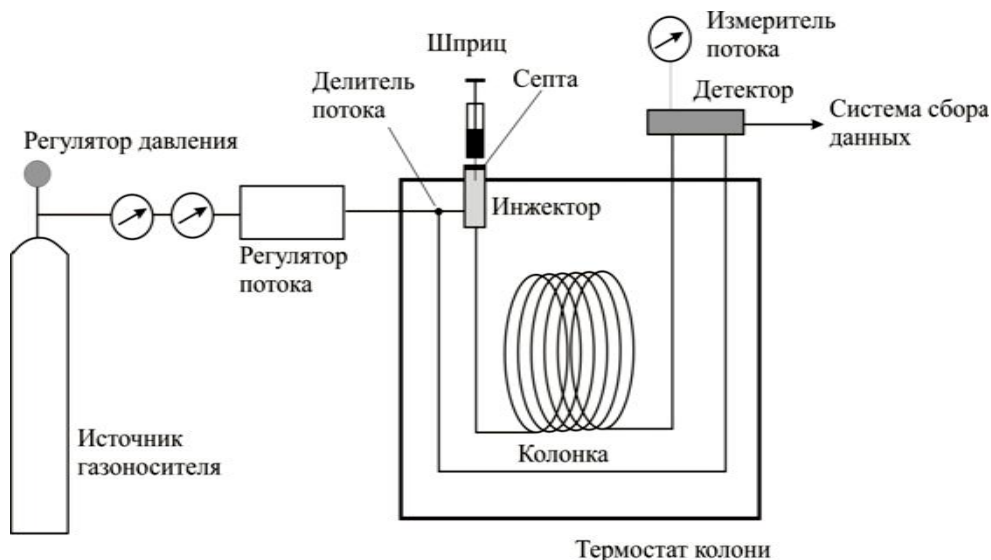


Рисунок 11 – Модульная схема газо-жидкостного хроматографа

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 меш) – 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 меш) для обнаружения и расчета концентраций двуоксида углерода (скорость газа-носителя He – 30 мл/мин);
- капиллярная колонка длиной 50м Agilent HP-PLOT Al₂O₃ (KCl) для обнаружения и расчета концентраций углеводородов C₁–C₅.

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 температурой – 280 °С:

- капиллярная колонка длиной 100 м Agilent 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 Результаты исследований и их обсуждения

Исследованные в работе железные катализаторы представляют собой ультрадисперсный порошок. Распределение частиц по размерам было исследовано методом лазерной дифракции (рисунок 12).

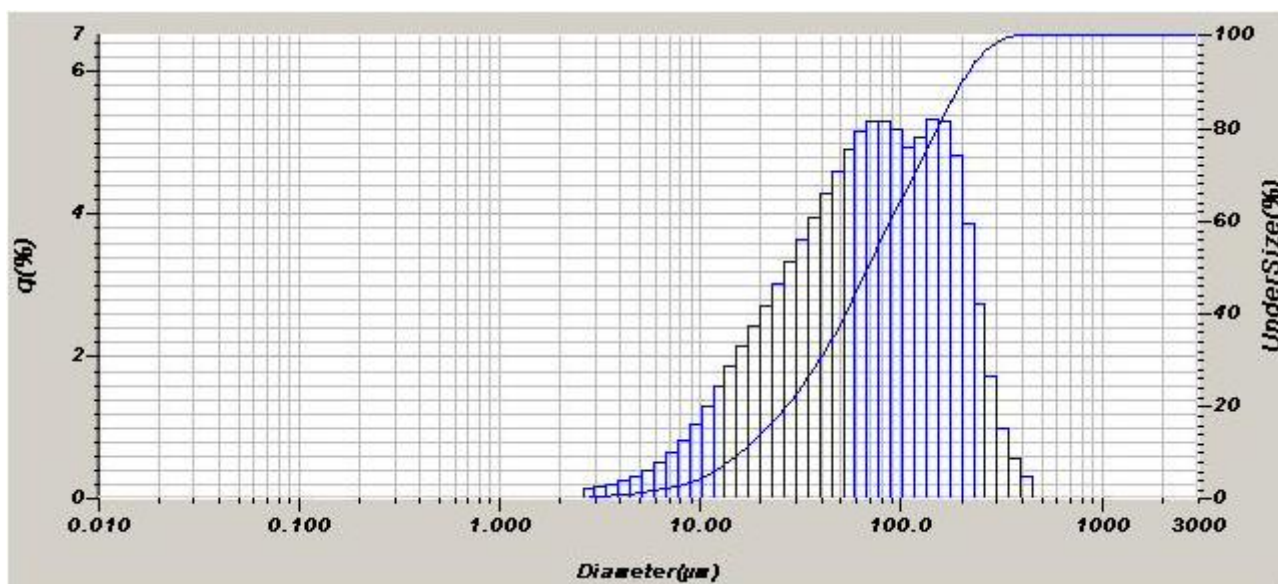


Рисунок 12 – Распределение частиц катализатора по диаметру частиц

Из графика видно, что 80 % частиц имеют диаметр 80 и 105 мкм. Перепад в области максимума характеризуется паузой тока во время проведения электрического взрыва.

Одна из наиболее важных характеристик катализатора является удельная поверхность. Результаты исследования представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты исследований методом БЭТ

Металл(среда)	Fe (N)	Fe (CO)	Fe (CO ₂)
$S_{уд}, м^2/г$	5,63	8,03	8,35
Общий объем пор, $см^3/г$	1,30	2,06	2,13
Средняя ширина пор, Å	114,48	90,18	126,40
Удельный объем монослоя, $см^3/г$	1,26	1,84	1,92

Из полученных результатов видно, что данный тип катализатора относится к макропористым (размер пор более 50 нм). Наибольшую удельную поверхность и пористость имеет катализатор, полученный в присутствии диоксида углерода. Данный катализатор также имеет больше активных центров на поверхности, на это указывает больший объем монослоя. Общий вид изотермы адсорбции БЭТ представлен на рисунке 13.

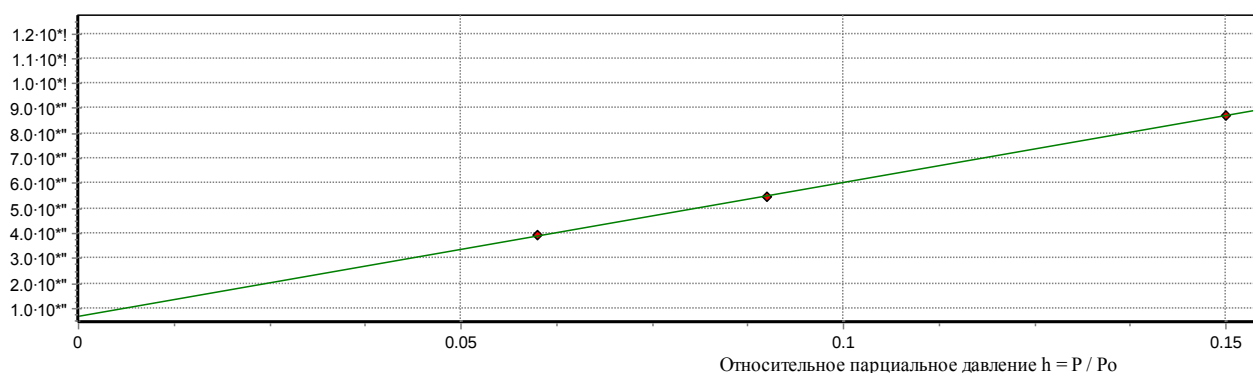


Рисунок 13 – Изотерма адсорбции БЭТ

Из рентгенофазового анализа выявлено (рисунки 14, 15, 16), что большая часть веществ находится в рентгенаморфном состоянии.

В составе катализатора, полученного в газовой среде оксида углерода, обнаружено присутствие монооксида железа (вюстит). Вюстит образуется при распаде оксида углерода, благодаря образовавшемуся атомарному кислороду, который легко внедряется в решетку металла. Вюстит не наблюдается в образцах, полученных в азоте и диоксиде углерода. Все образцы содержат различные модификации железа (магнетит, феррит и аустенит).

Феррит и аустенит обладают высокой термической стойкостью (910 °С) и являются наиболее активными модификациями железа. Благодаря образованию

оксида и карбида железа на стадии получения катализатора, исчезает необходимость в его подготовке (восстановление, карбидирование) перед синтезом, что существенно снижает себестоимость катализатора. Кроме того, формирующийся в процессе взрыва фазовый состав УДП железа позволяет повысить активность и селективность катализатора, за счет образования различных активных центров на поверхности катализатора.

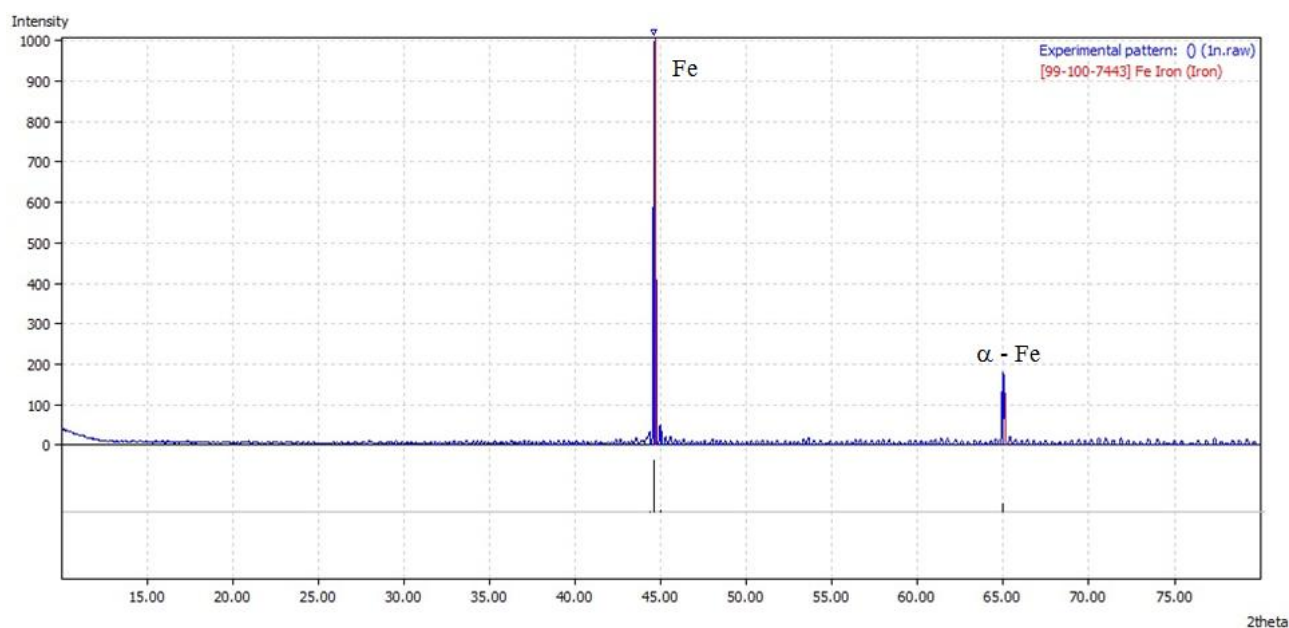


Рисунок 14 – Рентгенограмма катализатора полученного в присутствии азота

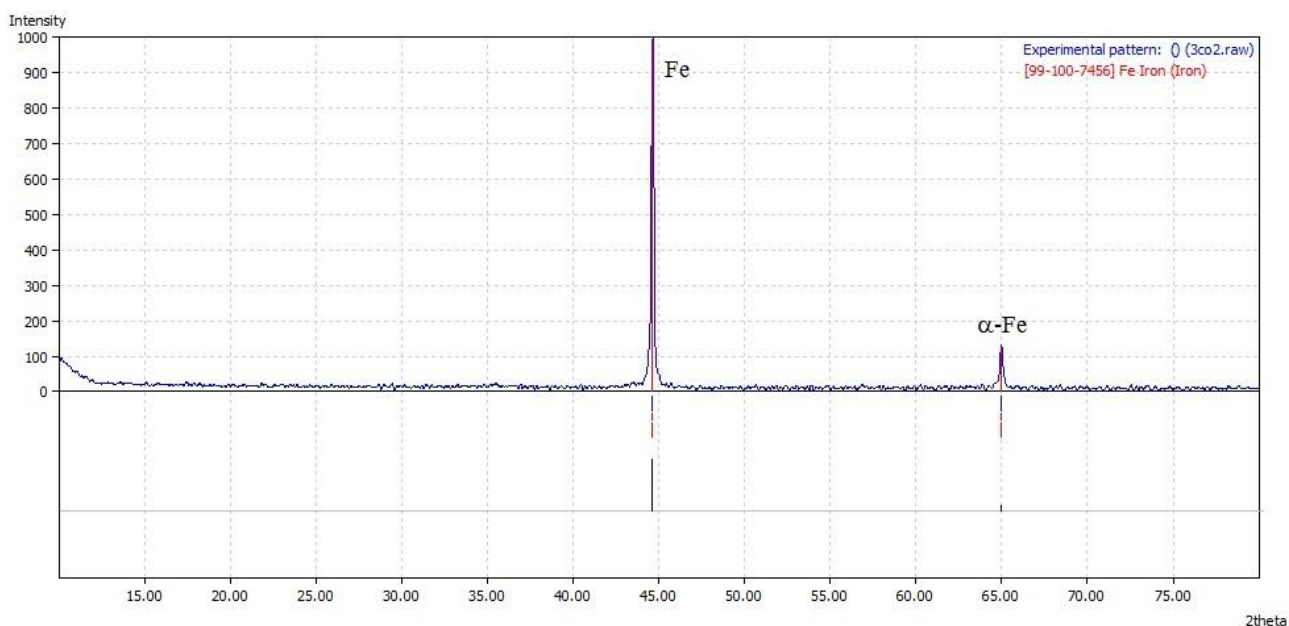


Рисунок 15 – Рентгенограмма катализатора полученного в присутствии диоксида углерода

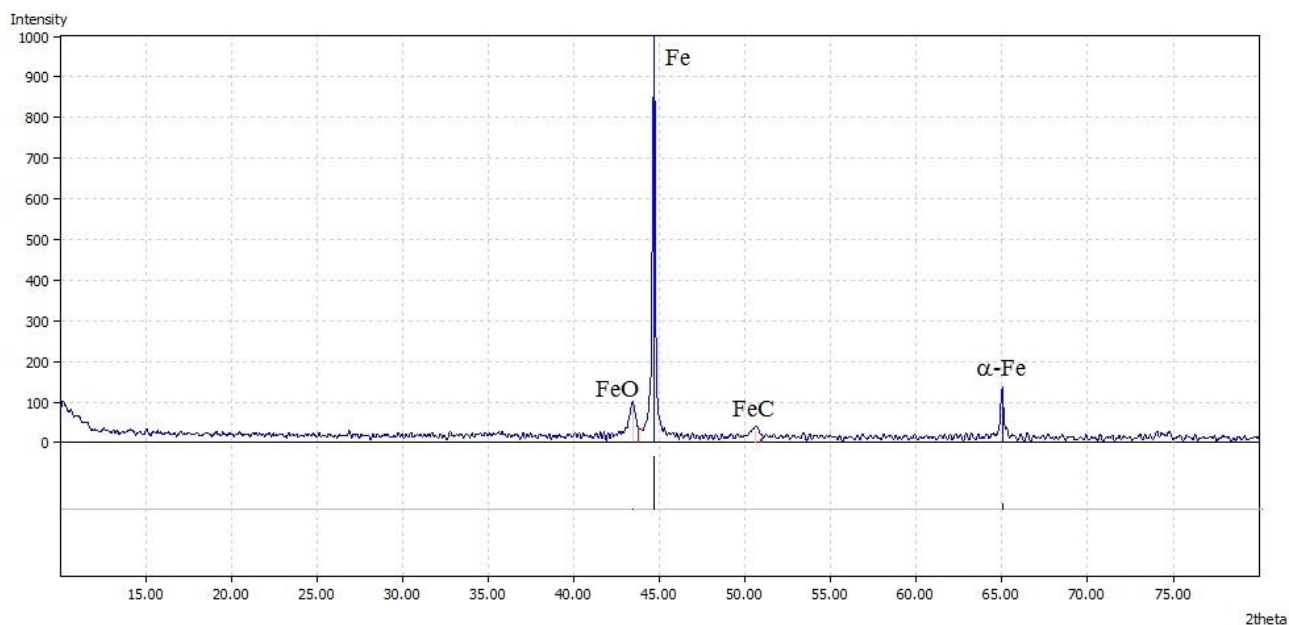


Рисунок 16 – Рентгенограмма катализатора полученного в присутствии оксида углерода

Наиболее подробный элементный состав нам показывает сканирующая микроскопия. Результаты испытаний представлены в таблице 8. Рентгенограммы элементного состава приведены в приложении Б.

Таблица 8 – Элементный состав катализаторов

Катализатор	Элементы, %мас.					
	Fe	O	C	Mg	Cr	Al
Fe(N ₂)	89,08	6,53	–	0,29	0,23	–
Fe(CO)	94,29	6,32	следы	0,53	–	–
Fe(CO ₂)	87,23	6,60	следы	0,40	0,13	0,68

Из представленных микрофотографий (рисунок 17) видно, что частицы имеют сферическую форму и равномерно распределены по всей поверхности катализатора.

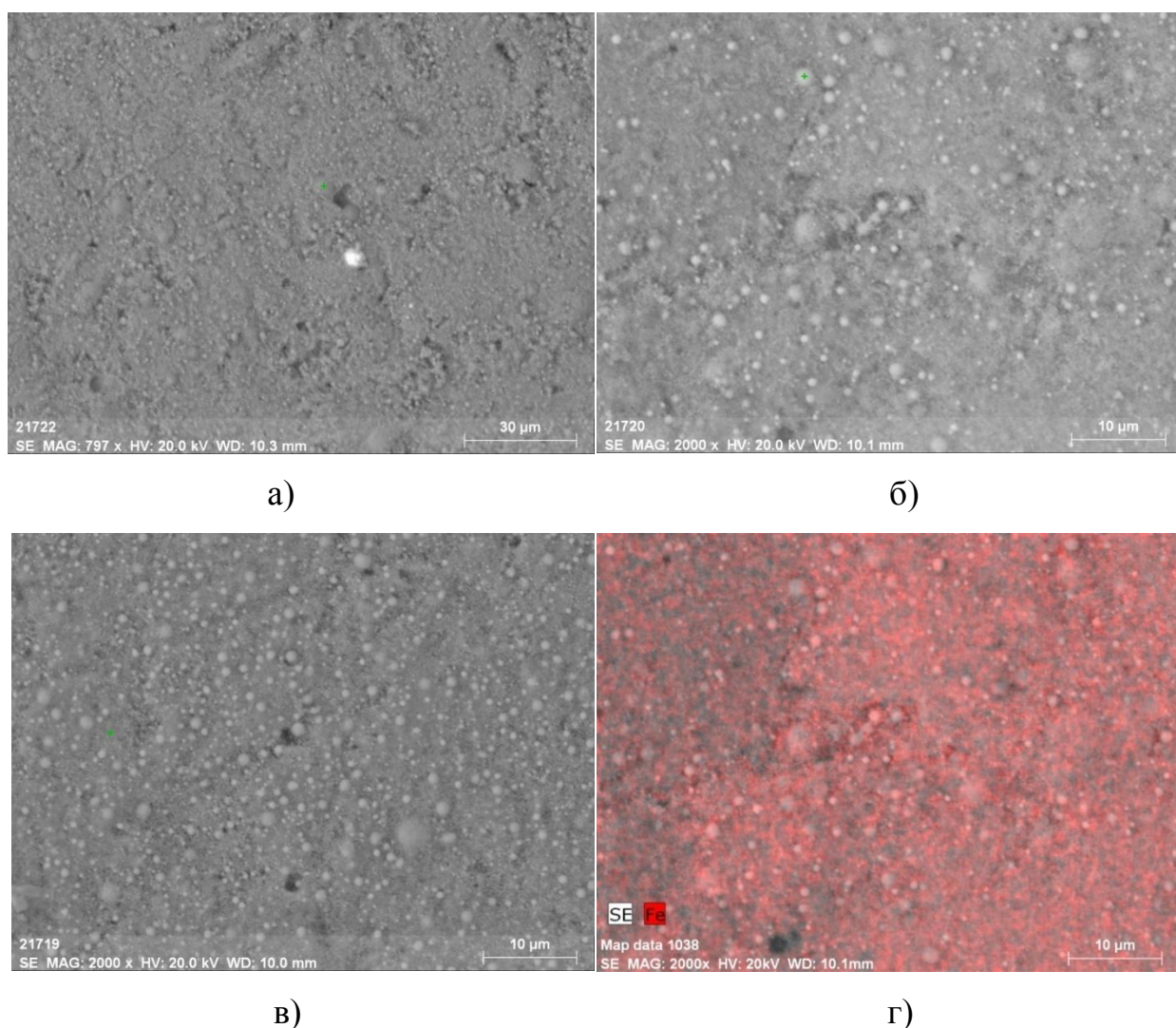


Рисунок 17 – Микрофотографии УДП железа, полученные с использованием метода сканирующей электронной микроскопии:
катализаторы, полученные в атмосфере: а – (N_2); б – (CO_2); в – (CO);
г – распределение частиц железа в катализаторе.

Исследуемые катализаторы на 85–95 % состоят из α -железа, имеют включения кислорода, углерода, хрома и магния. Активные центры располагаются равномерно по всей поверхности катализатора. Частицы имеют сферическую форму диаметром 1,4 мкм. В ходе эксперимента было выяснено, что катализаторы, полученные в газовых средах азота и оксида углерода, являются проводниками, а в присутствии диоксида углерода – полупроводником.

По результатам ЭПР можно сделать следующие выводы. Все катализаторы высокопарамагнитны. Каждый второй электрон является неспаренным, несбалансирован противоположным спином. Спиновое число

(число неспаренных электронов) пропорционально величине СВЧ-энергии, поглощенной в процессе электронного спинового резонанса (ЭСР). Величина поглощения СВЧ представлена интенсивностью (площадью) полученного спектра (рисунок 18).

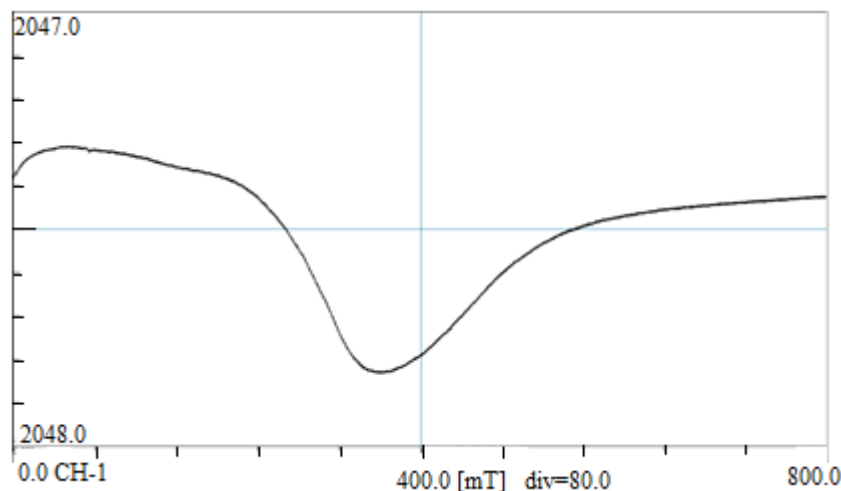


Рисунок 18 – ЭПР спектр

Число неспаренных электронов ультрадисперсного железного катализатора полученного в среде оксида углерода составило $1,162 \cdot 10^{16}$.

Катализаторы, полученные методом электрического взрыва, обладают высокой активностью и селективностью и развитой удельной поверхностью, имеют сферическую форму частиц.

Из проведенных исследований можно сделать вывод, что наиболее перспективным катализатором для получения жидких углеводородов методом Фишера–Тропша является образец, полученный в процессе электровзрыва в среде оксида углерода. Он обладает высокой активностью, так как имеет наибольшее количество неспаренных электронов ($1,162 \cdot 10^{16}$). Имея в своем составе оксид и карбид железа, катализатор обладает большей избирательностью при синтезе жидких углеводородов и не требует восстановления, что уменьшает его себестоимость.

2.4 Проведение эксперимента

Для проведения процесса Фишера–Тропша установка должна содержать ряд систем, характеризующих точность и полноту эксперимента:

- изотермический реактор, сохраняющий температуру по слою катализатора, или позволяющий надежно фиксировать температурные градиенты;
- система точной подачи реакционных газов;
- система сбора продуктов синтеза;
- система анализа продуктов.

Активность катализаторов исследовали на лабораторной каталитической установке, принципиальная схема которой представлена на рисунке 19 [64].

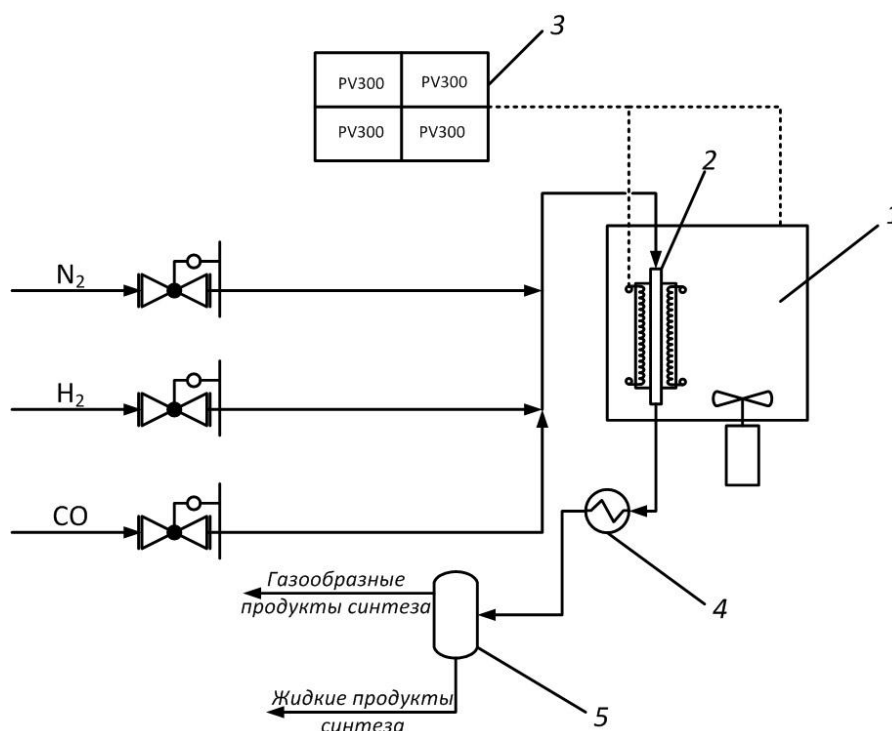


Рисунок 19 – Принципиальная схема лабораторной каталитической установки:
1 – термошкаф; 2 – реактор; 3 – микропроцессорный регулятор температуры; 4 –
продуктовый холодильник; 5 – продуктовый сепаратор.

Исходные газы, предварительно смешиваясь, подаются в реактор трубчатого типа (2), расположенный в термошкафу (1). Температура рубашки реактора, воздуха в термошкафу и слоя катализатора контролируется и регулируется микропроцессорным регулятором (3). Газопродуктовая смесь из

реактора подается в холодильник (4), где частично конденсируется. Окончательная конденсация и разделение продуктов реакции происходит в сепараторе (5).

Для проведения синтеза используется стальной реактор объемом 12 см³ (марка стали 12Х18Н10Т) с восходящим потоком реагентов (рисунок 20), имеющий внешний кожух, который используется для предварительного подогрева реакционной смеси до температуры кипения. Для измерения температуры в слое катализатора используется встроенный внутри реактора термальный палец, проходящий через слой катализатора с движущейся термопарой. Для снижения температурных градиентов реактор помещен в термическую рубашку – массивный стальной блок с электрообогревом, подсоединенный к высокоточному регулятору температуры. Точность поддержания заданной температуры $\pm 0,5$ °С. Температурный градиент между внешней стенкой реактора и серединой слоя (перепад температуры) составляет 0,5–1,0 °С.

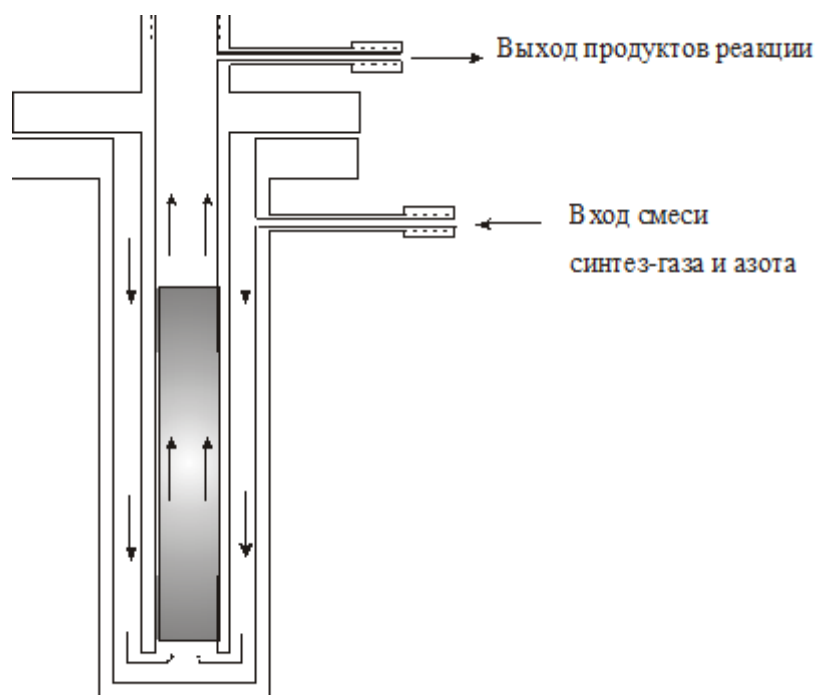


Рисунок 20 – Схема реактора

Исходные газы подаются формирователем газовых потоков производства «Хроматэк Аналитик», точность подачи $\pm 0,1$ мл/мин.

Условия эксперимента:

- насыпной объём катализатора – 10 см^3 ;
- зернение – $0,5\text{--}1 \text{ мм}$;
- температура – 285°C ;
- объемная скорость подачи реагентов – 300 мл/мин ;
- соотношение $\text{H}_2:\text{CO}$ – $1:1$;
- продолжительность одного опыта 100 часов

Катализатор предварительному восстановлению не подвергался. Изначально реактор с загруженным в него образцом прогревался в токе азота до температуры реакции, после чего в реакционную зону подавалась смесь CO и H_2 . Во время предварительного нагрева реактора инертный газ подавался с расходом 150 мл/мин . Для проведения эксперимента было выбрано классическое соотношение реагентов $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$. Расход CO и H_2 для эксперимента составлял 300 мл/мин . Эксперимент проводился 100 часов. При проведении исследований варьировались значения температуры и давления процесса, гранулометрический состав катализатора, а так же соотношение реагентов оставалось неизменным.

Из хроматографического анализ газа, выходящего из газосепаратора в первые 20 минут, выявлено, что катализатор при рабочих условиях сразу начинает проявлять каталитическую активность. Этот факт доказывает, что катализатор не нуждается в предварительном восстановлении.

В начале эксперимента в продуктах преобладает метан, но после 1,5 часов работы в газосепараторе начинают скапливаться жидкие углеводороды.

Результаты анализа жидких продуктов приведены в таблицах 9, 10.

В таблице 9 приведено групповое содержание компонентов в жидком продукте синтеза, проводимом при давлении $1,06\text{--}1,10 \text{ МПа}$ и температуре 285°C . Значения в таблице приведены в массовых процентах.

Таблица 9 – Результаты хроматографического анализа

Группа	Парафины	Изопарафины	Ароматика	Нафтенy	Олефины	Оксигенаты	Итого
3	0,23	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,28
4	0,97	0,05	0,00	0,00	0,50	следы	1,52
5	2,58	0,37	0,00	0,02	1,39	0,00	4,36
6	5,08	1,34	0,11	0,14	3,43	следы	10,11
7	7,82	1,91	0,56	0,32	4,09	0,00	14,70
8	9,44	4,88	1,01	2,06	1,39	0,00	18,79
9	8,33	6,45	1,53	1,32	1,64	0,00	19,27
10	6,60	2,10	1,15	0,35	0,52	0,00	10,71
11	5,17	0,00	2,16	0,02	0,00	0,00	7,34
12	0,32	0,28	3,98	0,00	0,00	0,00	4,58
13	0,28	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,54
14	4,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,26
15	3,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,54
Итого	54,59	17,64	10,51	4,23	12,99	0,03	100,00

В жидком продукте наблюдается малое количество кислородсодержащих соединений, что обуславливает достаточное низкое октановое число смеси (65 единиц, согласно данным хроматографического анализа). В получаемом продукте достаточно высокое содержание парафиновых и изопарафиновых углеводородов, низкое содержание нафтенных, ароматических и олефиновых углеводородов, что позволяет сделать вывод о соответствии данной смеси основным требованиям ГОСТ Р 51105-97. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин.

Содержание парафиновых углеводородов с числом атомов углерода от 10 до 12 практически равно, от 5,1 до 6,6 % массовых, парафиновые углеводороды с числом атомов выше 14 – до 4,3 % массовых. Такое распределение парафиновых углеводородов по составу обуславливает низкое октановое число смеси. Общее содержание изопарафиновых углеводородов составляет 17,64 % массовых, среди которых большая часть – вещества с числом атомов углерода от 5 до 10. Данные изопарафиновые углеводороды обладают высоким октановым числом. В смеси присутствует небольшое количество ароматических углеводородов (10,5 % массовых), причем содержание атомов углерода в них от 8 до 12.

Таблица 10 – Фракционный состав жидких продуктов синтеза

Отгон, %	Температура, %С
0,5	39,3
5,0	65,2
10,0	76,7
15,0	86,4
20,0	92,8
25,0	99,1
30,0	105,6
35,0	110,6
40,0	115,6
45,0	120,7
50,0	125,9
55,0	131,6
60,0	137,4
65,0	143,3
70,0	149,9
75,0	160,4
80,0	171,2
85,0	209,1
90,0	239,4
95,0	265,7
98,0	274,7
99,5	279,3

Фракционный состав смеси не соответствует требованиям ГОСТ Р 51105-97. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин. Жидкий продукт является более «тяжелым», и отгоняется при более высоких температурах, чем неэтилированные бензины.

В связи с низким октановым числом и несоответствием фракционного состава требованиям ГОСТ получаемая смесь углеводородов не может быть использована непосредственно в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания, однако компонентный состав позволяет сделать вывод о возможности облагораживания данной смеси с целью увеличения ее эксплуатационных характеристик.

3.1 Предпроектный анализ

3.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

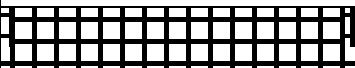
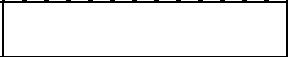
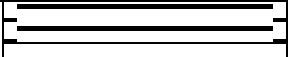
Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

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 [66].

Целесообразно выбрать два наиболее значимых критерия: размер компании и отрасль, по которым будет производиться сегментирование рынка (таблица 11).

Таблица 11 – Карта сегментирования рынка

		Отрасль		
		Газодобывающие предприятия	Нефтегазодобывающие предприятия	Научно-исследовательские институты
Размер	Крупные			
	Средние			
	Мелкие			

	Sasol		Chevron		HaldorTopsoe		ОАО «GTL»		НИИ
---	-------	---	---------	---	--------------	---	-----------	---	-----

Наиболее перспективным сегментом рынка сбыта являются крупные и средние нефтегазодобывающие и нефтегазоперерабатывающие предприятия.

3.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

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

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента; B_i – вес показателя (в долях единицы); B_i – балл i -го показателя.

Оценочная карта конкурентных товаров и разработок представлена в таблице 12.

Катализатор	Страна	Производитель
1. Электровзрывной железный катализатор - (B_{ϕ})	Россия	НИ ТПУ, г.Томск
2. Кобальтовые катализаторы (B_{k1})	США	Shell
3. Катализатор на основе оксида железа (B_{k2})	Южная Африка	Sasol

Таблица 12 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		B_{ϕ}	B_{k1}	B_{k2}	K_{ϕ}	K_{k1}	K_{k2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1 Каталитическая активность	0,20	5	4	4	1	0,8	0,8
2 Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,07	4	5	5	0,28	0,35	0,35
3 Селективность	0,10	5	4	3	0,5	0,4	0,3
4 Механическая прочность	0,07	5	4	4	0,35	0,28	0,28
5 Удельная поверхность	0,10	5	4	4	0,5	0,4	0,4
5 Безопасность	0,07	5	4	4	0,35	0,28	0,28

Продолжение таблицы 12

Экономические критерии оценки эффективности							
1 Конкурентоспособность продукта	0,10	5	4	4	0,5	0,4	0,4
2 Уровень проникновения на рынок	0,06	4	5	5	0,24	0,3	0,3
3 Цена	0,08	5	4	5	0,4	0,32	0,4
4 Предполагаемый срок эксплуатации	0,15	5	4	3	0,75	0,6	0,45
Итого	1	48	42	36	4,87	4,13	3,96

3.1.3 SWOT-анализ

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

Таблица 13 - Матрица SWOT

	Сильные стороны проекта: С1 Экологичность технологии С2. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями С3. Наличие бюджетного финансирования С4. Квалифицированный персонал С5 Наличие необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца	Слабые стороны проекта: Сл1. Сложность изготовления в больших объемах Сл2 Отсутствие запатентованных современных технологий;
Возможности: В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2. Появление спроса на продукт В3. Долгосрочная стратегия развития отрасли на государственном уровне.	В связи с уникальными свойствами материала (высокие активность и селективность, развитая удельная поверхность, низкая стоимость) у данной научной разработки есть шансы выйти на российский рынок. Есть необходимость заинтересовать инвесторов, чтобы данная разработка нашла практическое применение в нефте-газоперерабатывающей отрасли.	Несмотря на достоинства разработки и на наличие возможностей ее реализации, она не развита на рынке из-за отсутствия промышленных установок на территории России. Соответственно, из-за незаинтересованности потенциальных потребителей отсутствует финансирование и необходимое оборудование для дальнейшего развития.

Продолжение таблицы 13

Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства У2. Ограничение на экспорт технологии У3. Введения дополнительных государственных требований к сертификации продукции	Синтез Фишера-Тропша не развит на нефтегазовых предприятиях. Основной причиной является отсутствие необходимого оборудования. Следует усиленно продвигать данный способ утилизации попутного газа с целью создания спроса.	Отсутствие финансирования и незаинтересованность потенциальных потребителей в научной разработке является проблемой для дальнейшего ее развития. Следует выработать маркетинговую стратегию в области продвижения российского мха на рынок.
--	--	---

3.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

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

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i ,$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению; B_i – балл по i -му показателю.

Сводная оценка готовности научной разработки к коммерциализации представлена в таблице 14.

Таблица 14 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	5	4
3	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	3

Продолжение таблицы 14

4	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	3
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	3
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	4
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	5	3
8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	2
9	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	4	4
10	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	4
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	4	3
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	4	4
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	3	3
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	3	4
15	Проработан механизм реализации научного проекта	4	4
	Итого	58	52

Значение $B_{\text{сум}}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Значение степени проработанности научного проекта составило 58, что говорит о перспективной разработке, а знания разработчика достаточны для успешной ее коммерциализации. Значение уровня имеющихся знаний у разработчика составило 52 – перспективность выше среднего.

3.1.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Методом коммерциализации научной разработки были выбраны торговля патентными лицензиями, инжиниринг и передача интеллектуальной собственности в уставной капитал предприятия.

Данные методы предоставят возможность внедрить разработку на все уровни рынка сбыта. Торговля патентами и передача интеллектуальной собственности предполагает использования объектов исследования на лицензионной основе и распространение разработки, как на предприятие, так и в научно-исследовательские университеты. Инжиниринг предоставит возможность внедрения разработки непосредственно на производство.

3.2 Инициация проекта

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

Организации, которые активно участвуют в проекте или интересы которых могут быть затронуты как положительно, так и отрицательно в ходе исполнения или в результате завершения проекта представлены в таблице 15.

Таблица 15– Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Нефтегазовая промышленность	Получить активные катализаторы для переработки попутного газа
Научно-исследовательские институты	Получить перспективный материал для использования в GTL-технологиях

В таблице 16 представлена информация о иерархии целей проекта и их критериях достижения.

Таблица 16 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Получение высококачественных катализаторов на основе железа для процесса Фишера-Тропша
Ожидаемые результаты проекта:	Существенно улучшить технико-экономические показатели
Критерии приемки результата проекта:	Адекватность результатов
Требования к результату проекта:	Требование:
	Стандартизация готового продукта

В таблице 17 представлена рабочая группа данного проекта.

Таблица 17 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Трудозатраты, час.
1	Левашова Альбина Ивановна, НИ ТПУ, доцент кафедры ХТТиХК, руководитель проекта	Координирует деятельность участников проекта	584
2	Попок Евгений Владимирович, НИ ТПУ, доцент кафедры ХТТиХК, консультант	Консультирует и координирует деятельность участников проекта	584
3	Гладченко Татьяна Михайловна, НИ ТПУ, кафедра ХТТиХК, магистрант	Выполняет отдельные работы по проекту	1168
ИТОГО:			2336

Факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а так же «границы проекта» представлены в таблице 18.

Таблица 18–Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
Бюджет проекта	Отсутствует
Источник финансирования	Отсутствует
Сроки проекта:	1.09.2015–31.05.2016
Дата утверждения плана управления проектом	1.10.2015
Дата завершения проекта	31.05.2016

3.3 Планирование управления научно-техническим проектом

3.3.1 Иерархическая структура работ проекта

Для детализации структуры исследования была составлена иерархическая структура работ (рисунок 21).

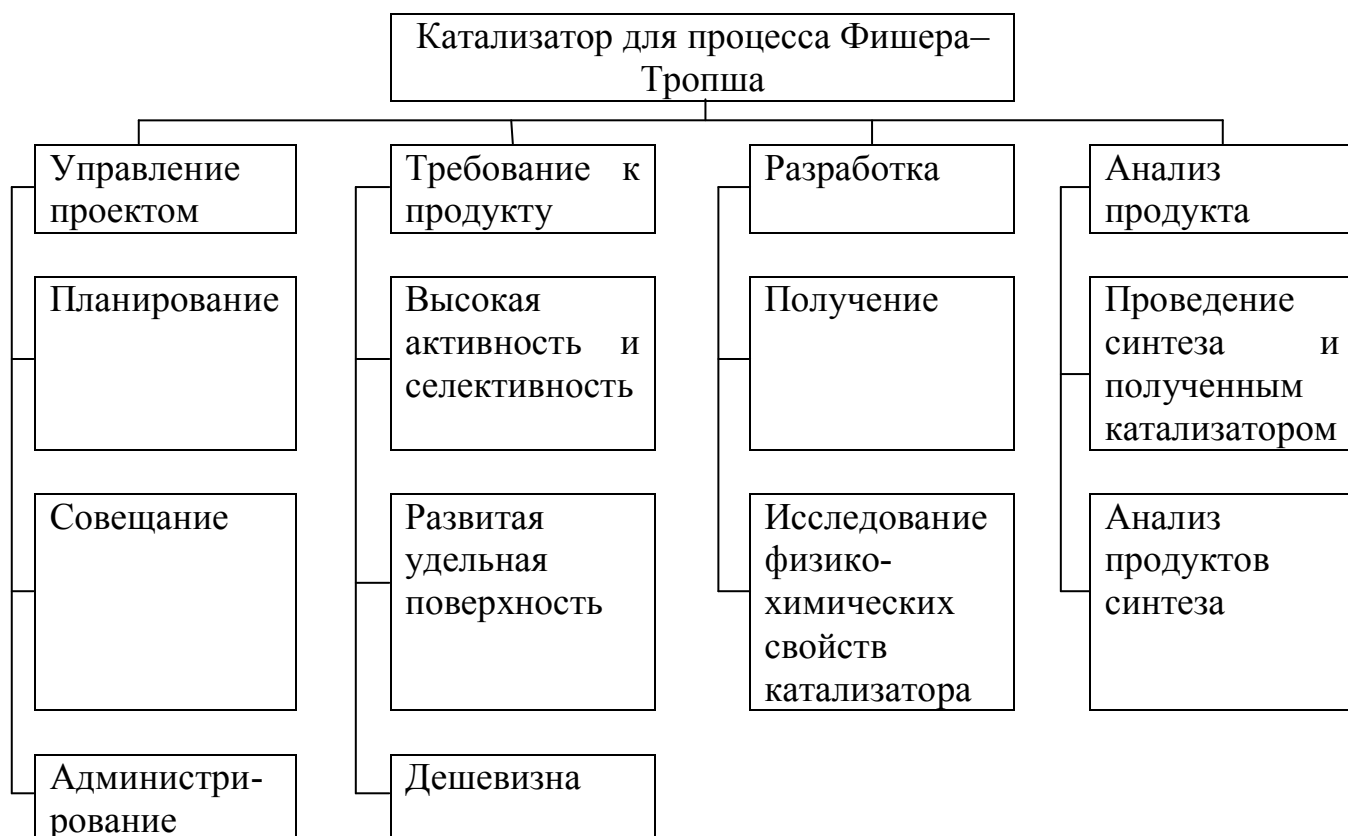


Рисунок 21 – Иерархическая структура работ

3.3.2. Контрольные события проекта

Ключевые события проекта, их даты и результаты представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Получение электровзрывных железных порошков	25.10.2014	
2	Исследование удельной поверхности (БЭТ)	06.02.15	Бланк с результатами исследования

Продолжение таблицы 19

3	Исследование гранулометрического состава	23.02.15	Бланк с результатами исследования
4	Рентгенофазовый анализ образцов	10.03.15	Рентгенограммы
5	Исследование состава катализаторов (сканирующая электронная микроскопия)	25.03.15	Бланк с результатами исследования, рентгенограммы, микрофотографии образцов
6	Проведение электронного парамагнитного резонанса	2.04.15	Бланк с результатами исследования, ЭПР-спектр
7	Проведение синтеза Фишера–Тропша	5.10.16	
8	Анализ продуктов синтеза	10.12.16	Бланк с результатами анализа

3.3.3. План проекта

Календарный план проекта исследования ультражелезных катализаторов представлен в таблице 20.

Таблица 20 – Календарный план проекта

Код работы	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	Проведение литературного и патентного обзора	45	7.09.15	22.10.15	Гладченко Т.М.
2	Теоретический анализ	25	23.10.15	17.11.15	Гладченко Т.М.
3	Постановка задачи исследования	7	18.11.15	25.11.15	Левашова А.И. Попок Е.В. Гладченко Т.М.
4	Исследование удельной поверхности (БЭТ)	14	26.11.15	10.12.15	Гладченко Т.М.
5	Исследование гранулометрического состава	14	11.12.15	25.12.15	Гладченко Т.М.

Продолжение таблицы 20

6	Рентгенофазовый анализ образцов	14	15.02.16	29.02.16	Гладченко Т.М.
7	Исследование состава катализаторов (сканирующая электронная микроскопия)	7	1.03.16	9.03.16	Гладченко Т.М.
8	Проведение электронного парамагнитного резонанса	15	10.03.16	25.03.16	Гладченко Т.М.
9	Результаты и обсуждения	7	28.03.16	4.04.16	Левашова А.И. Попок Е.В. Гладченко Т.М.
10	Подготовка катализатора к синтезу	8	5.04.16	13.04.16	Попок Е.В. Гладченко Т.М.
11	Проведение синтеза Фишера–Тропша	1,6 (100 часов)	14.04.16	15. 04.16	Попок Е.В. Гладченко Т.М.
12	Детальный углеводородный анализ	7	18. 04.16	25. 04.16	Попок Е.В. Гладченко Т.М.
13	Результаты и обсуждения	10	26. 04.16	6. 05.16	Левашова А.И. Попок Е.В. Гладченко Т.М.
14	Оформление работы	17	10.05.16	27.05.16	Гладченко Т.М.
15	Разработка презентации и раздаточного материала	5	30.05.16	3.06.16	Левашова А.И. Попок Е.В. Гладченко Т.М.
Итого:		197			

Для данной НИР выбран линейный график планирования (таблица 21), так как работа выполняется последовательно, она характеризуется сравнительно небольшим количеством этапов и относится к простым.

Таблица 21 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме: «Исследование электровзрывных железных катализаторов»

Код работ ы (из ИСР)	Вид работ	Исполнители	Т _к , кал, дн.	Продолжительность выполнения работ																													
				Сент.			Окт.			Нояб.			Дек.			Янв.			Фев.			Март			Апр.			Май			Июнь		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3			
1	Проведение литературного и патентного обзора	Магистрант	45																														
2	Теоретический анализ	Магистрант	25																														
3	Постановка задачи исследования	Руководитель консультант, магистрант	7																														
4	Экспериментальная часть	Консультант, магистрант	88																														
5	Результаты и обсуждения	Руководитель консультант, магистрант	10																														
6	Оформление работы	Магистрант	17																														
7	Разработка презентации и раздаточного материала	Руководитель консультант, магистрант	5																														



Руководитель



Консультант



Магистрант

3.3.4 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения. Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. Результаты по данной статье заносятся в таблицы 22, 23, 24.

Таблица 22 – Расчет затрат на сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

№ п/п	Наименование затрат	Единица измерений	Расход	Цена за единицу, руб	Сумма, руб
1	Поливиниловый спирт	кг	1	340,00	340,00
2	Бумага А4	упаковка	2	270,00	270,00
3	Ручка	шт.	5	35,00	175,00
4	Тетрадь (96 листов)	шт.	1	41,00	41,00
5	Анализ БЭТ	кол-во	3	380	1140
6	РФА	кол-во	3	250	750
7	Анализ распределения частиц по размерам	кол-во	3	320	960
Итого					3676,00
Транспортно-заготовительные расходы (4 %)					147,04
Итого по статье					3823,04

Таблица 23 – Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во	Стоимость, руб.	Норма амортизации, %	Амортизация, руб
1	Каталитическая установка «siemens»	1	56759	15	8513,85
2	Компьютер	1	35000	5	1750
3	Пневматический пресс	1	45920	10	4592
Итого			137679		14855,85

Таблица 24– Расчет энергетических затрат

Наименование оборудования	Мощность, кВт	Время работы, ч	Энергозатраты за период выполнения проекта, кВт·ч	Затраты на энергию за период выполнения проекта, руб. (4,36 руб./кВт)
Каталитическая станция «siemens»	0,295	240	70,8	308,69
Компьютер	0,350	240	84,0	366,24
Итого				674,93

Рассчитаем все затраты на выполнение исследовательской работы (таблица 25).

Таблица 25 – Группировка затрат по статьям

Вид работ	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Энергозатраты	Основная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Итого плановая себестоимость
	3823,04	14855,85	674,93	224542,29	67811,77	311707,88

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 28.

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату:

$$C_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}},$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата; $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{\text{осн}}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}},$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата одного работника; $T_{\text{раб}}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.; $Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}},$$

Где $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года: – при отпуске в 24 раб. дня $M=11,2$ месяца, 5-дневная неделя; – при отпуске в 48 раб. дней $M=10,4$ месяца, 6-дневная

неделя; F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

Таблица 26 – Баланс рабочего времени одного исполнителя НИР за 2015-2016 учебный год

Показатели рабочего времени	Исполнитель
Календарное число дней	304
Количество нерабочих дней	
- выходные дни	86
- праздничные дни	14
Номинальный фонд рабочего времени	204
Потери рабочего времени	
- отпуск	48
- невыходы по болезни	10
Эффективный фонд рабочего времени	146

Месячный должностной оклад работника:

$$З_m = З_б \cdot (k_{пр} + k_d) \cdot k_p$$

где $З_б$ – базовый оклад, руб.; $k_{пр}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда); k_d – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда); k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

$$З_{м(н.рук)} = 20380 \cdot 1,12 \cdot 1,3 = 29673,28$$

$$З_{м(конс)} = 7500 \cdot 1,12 \cdot 1,3 = 10920,00$$

$$З_{м(исп)} = 6590 \cdot 1,12 \cdot 1,3 = 9595,04$$

Среднедневная заработная плата:

$$З_{дн(н.рук)} = \frac{29673,28 \cdot 10,4}{146} = 2113,71 \text{руб.};$$

$$З_{дн(конс)} = \frac{10920,00 \cdot 10,4}{146} = 777,86 \text{руб.};$$

$$З_{дн(исп)} = \frac{6590 \cdot 10,4}{146} = 469,42 \text{руб.}$$

Основная заработная плата руководителя (от ТПУ) рассчитывается на основании отраслевой оплаты труда.

$$З_{\text{осн(н.рук)}} = 2113,71 \cdot 22 = 46501,62 \text{руб.};$$

$$З_{\text{осн(конс)}} = 777,86 \cdot 110 = 85564,93 \text{руб.};$$

$$З_{\text{осн(исп)}} = 469,42 \cdot 197 = 92475,74 \text{руб.}$$

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 27.

Таблица 27 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	З _б , руб.	k _{пр}	k _р	З _м , руб	З _{дн} , руб.	T _р , раб. дн.	З _{осн} , руб.
Руководитель	20380	1,12	1,3	29673,28	1296,65	22	46501,62
Консультант	7500	1,12	1,3	10920,0	777,86	110	85564,93
Магистрант	6590	1,12	1,3	9595,04	419,28	197	92475,74

Рассчитываем отчисления на социальные нужды (30,2%):

Таблица 28 – Заработанная плата исполнителей НИР

	Заработная плата, руб	Социальные отчисления, руб
Руководитель	46501,62	14043,49
Консультант	85564,93	25840,61
Магистрант	92475,74	27927,67
Итого	224542,29	67811,77

3.4 Организационная структура проекта

В практике используется несколько базовых вариантов организационных структур: функциональная, проектная, матричная.

Наиболее подходящей организационной структурой данной работы является проектная, представленная на рисунке 22.

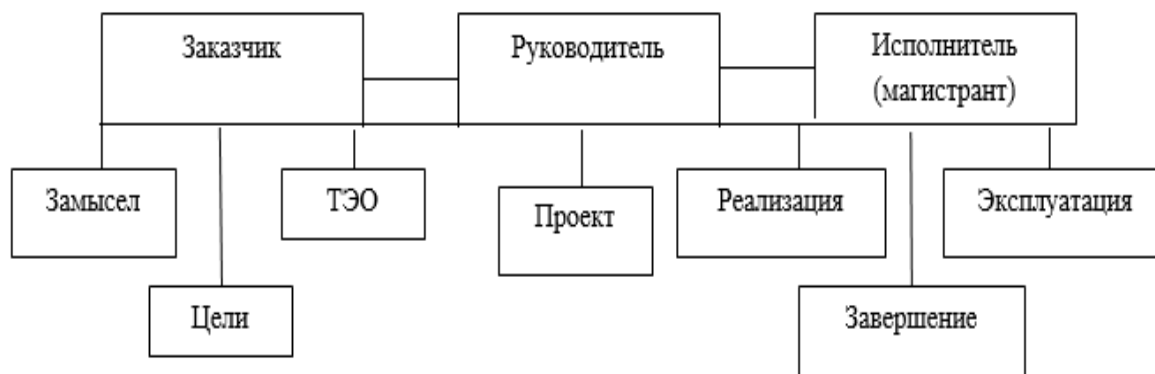


Рисунок 22 – Организационная структура проекта

3.3.5 Матрица ответственности

Для распределения ответственности между участниками проекта формируется матрица ответственности (таблица 29).

Таблица 29 – Матрица ответственности

Этапы проекта	Руководитель	Консультант	Магистрант
Проведение литературного и патентного обзора	О	С	И
Теоретический анализ	О	С	И
Постановка задачи исследования	О	И	И
Экспериментальная часть	О	С	И
Результаты и обсуждения	О	С	И
Оформление работы	О	С	И
Разработка презентации и раздаточного материала	О	С	И

Степень участия в проекте:

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

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

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

3.3.6 План управления коммуникациями проекта

План управления коммуникациями отражает требования к коммуникациям со стороны участников проекта (таблица 30).

Таблица 30 – План управления коммуникациями

№ п/п	Какая информация передается	Кто передает информацию	Кому передается информация	Когда передает информацию
1.	Статус проекта	Консультант	Руководителю	Ежеквартально (первая декада квартала)
2.	Обмен информацией о текущем состоянии проекта	Магистрант	Участникам проекта	Еженедельно (пятница)
3.	Документы и информация по проекту	Руководитель	Консультанту Магистранту	Не позже сроков графиков и к. точек
4.	О выполнении контрольной точки	Магистрант	Руководителю Консультанту	Не позже дня контрольного события по плану управления

3.3.7 Реестр рисков проекта

Риски, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия (нежелательные эффекты), проанализированы в таблице 31.

Таблица 31 – Реестр рисков

№	Риск	Потенциальное воздействие	Вероятность наступления (1-5)	Влияние риска (1-5)	Способы смягчения риска	Условия наступления
1	Примеси	Снижение активности катализатора	2	5	Проверка и чистка оборудования	Загрязнение и не герметичность установки
2	Не соблюдение условий синтеза	Снижение качества продукта	2	5	Контроль процесса	Невнимательность работника, неисправность установки
3	Финансирование	Не хватка денежных средств для проведения исследований	1	4	Привлечение инвесторов	Сокращение бюджета
4	Незаинтересованность	Отсутствие рынка сбыта	1	5	Поддержание актуальности разработки	Отсутствие новизны и востребованности исследования

3.4 Оценка сравнительной эффективности исследования

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

Свод затрат по статьям налогов представлен в таблице 32.

Таблица 32 – Группировка затрат по статьям аналогов разработки

Наименование статьи	Сумма, руб.		
	Разработка	Аналог 1	Аналог 2
1. Материальные затраты НТИ	3823,04	3823,04	3823,04
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	14855,85	14855,85	14855,85
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	224542,29	224542,29	224542,29
4. Социальные отчисления	67811,77	67811,77	67811,77
5. Затраты на электроэнергию	674,93	965,86	1804,35
6. Бюджет затрат НТИ	311707,88	311998,81	312837,30

В вариантах исполнения (аналог 1,аналог 2) происходит увеличение затрат на электроэнергию, за счет увеличения расхода сырья.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}} = \frac{311707,88}{312837,30} = 0,996;$$

$$I_{\Phi}^{a1} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}} = \frac{311998,81}{312837,30} = 0,997;$$

$$I_{\Phi}^{a2} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}} = \frac{312837,30}{312837,30} = 1.$$

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

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

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

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a ; \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов; a_i – весовой коэффициент i -го параметра; b_i^a, b_i^p – балльная оценка i -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания; n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в таблицы 33.

Таблица 33 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Разработка	Аналог 1	Аналог 2
1. Способствует росту производительности труда	0,1	5	4	3
2. Удобство в эксплуатации	0,15	4	4	4
3. Энергосбережение	0,20	5	4	3
4. Надежность	0,15	5	5	5
5. Воспроизводимость	0,25	4	4	4
6. Материалоемкость	0,15	5	4	3
ИТОГО	1	28	25	22

$$I_m^p = 5 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,20 + 5 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,15 = 4,6$$

$$I_m^{a1} = 4 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,20 + 5 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,25 + 4 \cdot 0,15 = 4,15$$

$$I_m^{a2} = 3 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,15 + 3 \cdot 0,20 + 5 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,25 + 3 \cdot 0,15 = 3,7$$

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

$$I_{\text{финр}}^p = \frac{I_m^p}{I_{\phi}^p}, \quad I_{\text{финр}}^a = \frac{I_m^a}{I_{\phi}^a},$$

$$I_{\phi}^p = \frac{4,6}{0,996} = 4,62;$$

$$I_{\phi}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_{\phi}^{a1}} = \frac{4,15}{0,997} = 4,16;$$

$$I_{\phi}^{a2} = \frac{I_m^{a2}}{I_{\phi}^{a2}} = \frac{3,7}{1} = 3,7.$$

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

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^p}{I_{\phi}^{a1}} = \frac{4,62}{4,16} = 1,11;$$

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^p}{I_{\phi}^{a2}} = \frac{4,62}{3,7} = 1,25.$$

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

Таблица 34 –Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Аналог 1	Аналог 2	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,997	1	0,996
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,15	3,7	4,6
3	Интегральный показатель эффективности	4,16	3,7	4,62
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,11	1,25	–

По полученным значениям интегральных показателей эффективности можно сделать вывод, что существующий вариант решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является наиболее приемлемым.

4 Социальная ответственность

С развитием научно-технического прогресса немаловажную роль играет возможность безопасного исполнения людьми своих трудовых обязанностей.

Возникло и прочно утвердилось понятие о социальной ответственности – ответственность организации за воздействие ее решений и деятельности на общество и окружающую среду через прозрачное и этичное поведение, которое [66]:

- 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

Химическая промышленность характеризуется большим разнообразием производственных опасностей. В связи с этим большое внимание отводится охране труда.

Охрана труда на предприятии, согласно положениям [67], понимается как система или комплекс мер правового, социально-экономического, профилактического, санитарно-гигиенического характера, позволяющая сохранить жизнь и здоровье граждан, принимающих участие в производственном процессе, на протяжении их трудовой деятельности.

Строгое соблюдение условий труда – важная часть охраны труда на предприятии и организации производственного процесса или деятельности, отдельные факторы которой, можно расценивать как потенциально вредные или опасные для здоровья человека.

Согласно Генеральному соглашению [68] обеспечение безопасности жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности 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.

В данной работе объектом исследований являются электровзрывные железные катализаторы и их применение в синтезе жидких углеводородов из синтез-газа методом Фишера–Тропша. В данном исследовании к опасным факторам рабочей зоны относятся микроклиматические условия труда, использование вредных веществ, освещение, электромагнитное излучение и сосуды под давлением.

4.1 Защита от опасных и вредных факторов

Для обеспечения безопасности технологических процессов в соответствии с [70] и [71] принимаются меры предупреждения аварийных ситуаций.

Технические и организационные меры по предотвращению пожара или взрыва и противопожарной защите осуществляются в соответствии с [72] и [73].

4.1.1 Анализ вредных веществ

Процесс на каталитической установке протекает при высоких температурах (до 300 °C) и следствием этого является то, что получаемые продукты находятся в жидком и газообразном состоянии. Это делает их более активными. Большинство ядовитых веществ попадает в организм человека через органы дыхания. Это опасно из-за большой всасывающей способности слизистой оболочки носа и дыхательной поверхности легких. В синтезе сырьем является синтез-газ (H_2+CO). Получаемый бензин содержит до 10 % ароматических углеводородов (бензол, толуол и т.д.). Они относятся к ядовитым (токсичным) веществам.

Поэтому важно знать какая фактическая концентрация этих веществ находится в воздухе, чтобы они не оказывали сильного влияния на организм человека.

По специальной оценке условий труда согласно Федеральному закону [74] содержание вредных веществ в лаборатории не превышает норму.

Необходимые для работы реактивы хранятся в специально оборудованных, хорошо вентилируемых, сухих и прохладных шкафах. Реактивы, взаимодействующие друг с другом, хранятся отдельно.

В соответствии с [75] проводятся обязательные предварительные и периодические медицинские осмотры (обследования) работников один раз в год.

В соответствии с [76] и [77] каждому работнику лаборатории выдаются средства индивидуальной защиты и смывающие вещества (халат, резиновые перчатки, очки защитные, противоаэрозольное средство индивидуальной защиты органов дыхания) в соответствии с нормами выдачи на одного работника в месяц.

Для исключения несчастных случаев проводится обучение и проверка знаний работников в соответствии с [78].

4.1.2 Анализ микроклиматических условий труда

Метеорологические условия для рабочей зоны производственных помещений регламентируются санитарными правилами и нормами.

В соответствие с санитарными нормами температура воздуха в лаборатории [79]:

- в холодный и переходный периоды – 16 – 22 °С;
- в теплый период – 18 – 25 °С.

Влажность воздуха составляет 40 – 60 %, скорость движения воздуха 0,1 – 0,4 м/с. Летом помещения проветриваются с помощью вентиляторов. В зимнее время воздух помещения нагревают водяным отоплением.

4.1.3 Анализ освещенности

Оценка освещенности рабочей зоны необходима для обеспечения нормативных условий работы в помещениях и открытых площадках и проводится в соответствии с [80].

Химическая лаборатория имеет естественное боковое освещение (два окна) и оснащена люминесцентными лампами (8 ламп на 36 В) для лучшего освещения помещения.

4.1.4 Анализ воздействия электромагнитного излучения

Предельное значение напряжённости электрического поля составляет 5 кВ/м, напряжённость магнитного поля – 80 А/м. Данные значения удовлетворяют требованиям [81].

4.1.5 Работа с сосудами под давлением

Сырьем для синтеза являются газы, хранящиеся в баллонах под давлением 150 атм. Для достижения безопасности при использовании данных реагентов соблюдаются следующие требования [82]:

1. Сосуды расположены так, чтобы ремонт и обслуживание были безопасными и удобными;
2. Сосуды закреплены опорами, для исключения возможности опрокидывания их;
3. Соединения баллонов и установки герметичны;
4. Синтез проводят в присутствии ответственного лица за исправное состояние и безопасную эксплуатацию оборудования под давлением;
5. После проведения синтеза, поступление газа перекрывается.

4.2 Электробезопасность

Опасное и вредное воздействие на людей электрического тока, электрической дуги и электромагнитных полей проявляются в виде электротравм и профессиональных заболеваний. Для достижения электробезопасности соблюдаются следующие требования [83].

1. Токоведущие части ограждены или расположены на соответствующем расстоянии от рабочего места;
2. Применяется блокировка аппаратов и ограждающих устройств для предотвращения ошибочных операций;
4. Помещение оснащено предупреждающей сигнализацией, надписями и плакатами.

В соответствии с требованиями [84], для защиты статического электричества оборудование заземлено, рабочие места снабжены резиновыми ковриками.

4.3 Пожарная и взрывная безопасность

Одним из наиболее опасных и разрушительных видов чрезвычайных ситуаций являются взрыв или пожар на рабочем месте. Согласно [85], научно исследовательская лаборатория кафедры ХТТиХК НИ ТПУ относятся к помещениям умеренной пожароопасности (категории ГН).

Источниками возникновения пожара могут являться статическое электричество, короткое замыкание электрических приборов, открытые нагревательные поверхности, несоблюдение мер работы при использовании огнеопасных и взрывчатых веществ.

Все помещения лаборатории соответствуют требованиям пожарной безопасности и имеют средства пожаротушения по [72].

1 Лаборатория оснащена пожарными кранами с пожарными рукавами. В каждом рабочем помещении расположены огнетушители и песок.

2 В помещении лаборатории на видном месте вывешен план эвакуации сотрудников в случае возникновения пожара.

3 Все сотрудники лаборатории обучены правилам обращения с огне- и взрывоопасными веществами, газовыми приборами, противогазом, огнетушителем и другими средствами пожаротушения, имеющимися в лаборатории.

4 Проходы и доступ к средствам пожаротушения не загромождены.

5 Отведены и оборудованы специальные места для курения.

6 Установка лабораторных и нагревательных приборов, пуск их в эксплуатацию, переделка электропроводки производится только в присутствии начальника лаборатории или лица, ответственного за противопожарные мероприятия.

7 Все нагревательные приборы установлены на термоизолирующих подставках.

8 После окончания работы электроэнергия, газ и вода отключаются во всех помещениях.

Действия сотрудников лаборатории, заметивших пожар, задымление или другие признаки пожара:

- вызвать пожарную часть по телефону – 01;
- принять меры по ограничению распространения огня и ликвидации пожара;
- поставить в известность начальника лаборатории.

Для ликвидации небольших очагов пожара в лаборатории имеются первичные средства тушения пожара – огнетушители, ящики с песком, асбестовые одеяла (кошмы).

В случае пожара в исследовательской лаборатории люди и имущество должны быть эвакуированы по следующему плану эвакуации (рисунок 23).

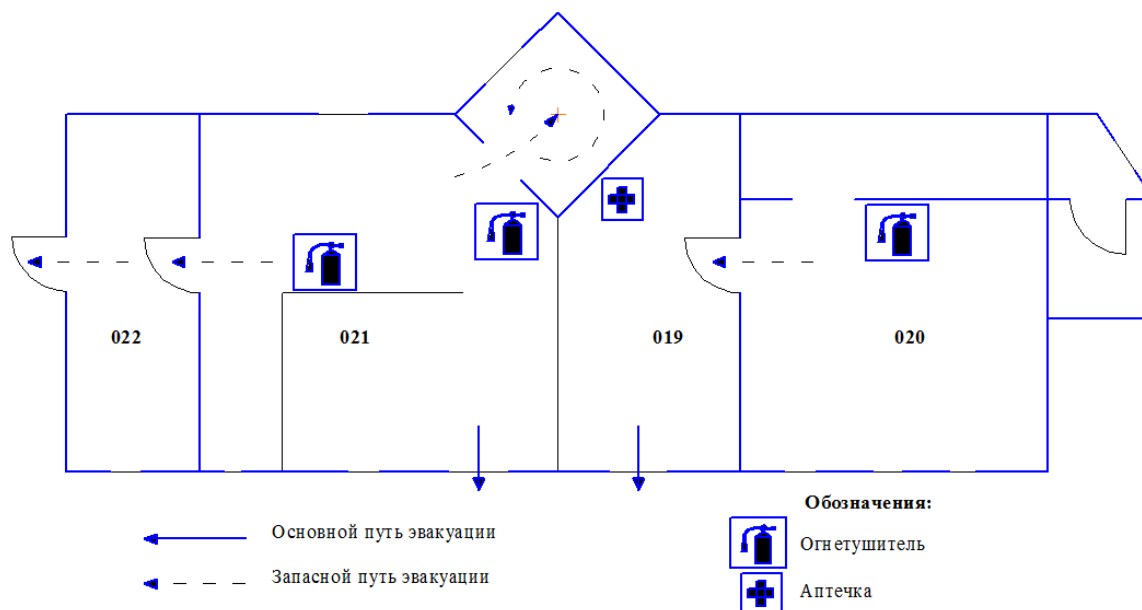


Рисунок 23 – План эвакуации

4.4 Охрана окружающей среды

Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов имеет огромное экономическое и социальное значение.

В лаборатории, где выполняется данная дипломная работа, используется небольшое количество вредных веществ. Поэтому применяют следующие меры по охране окружающей среды:

- в канализацию сливаются без предварительной обработки только нейтральные водные растворы;
- растворители, щелочи и кислоты собираются отдельно в специальную стеклянную посуду, и только после нейтрализации сливаются в канализацию;
- органические и неорганические жидкости собираются отдельно в специальный «Слив» и затем нейтрализуются.

Обезвреживание воздуха в помещении осуществляется включением системы вентиляции. Твердые отходы собираются в специальные сборники и увозятся для уничтожения.

4.5 Чрезвычайные ситуации

4.5.1 Производственная авария

Результатом производственной аварии может быть разлив особо ядовитых веществ, прорыв отопительной системы, возгорание и т.д. В этом случае в лаборатории, в первую очередь прекращаются все работы, вызывается спецслужба и по возможности предотвращается распространение ядовитого вещества (посыпается песком и убирается с помощью совка).

В аварийных ситуациях, когда атмосфера лаборатории внезапно оказывается заряженной ядовитыми парами или газами, сотрудники надевают противогазы и отключают нагревательные приборы. После деактивации помещение проветривается.

При возникновении пожара рабочие отключают электронагревательные приборы, вентиляцию, убирают огнеопасные вещества в безопасное место, одновременно, по возможности, ликвидируют очаг возгорания.

Для тушения горячей одежды используется вода, для горящих установок углекислые огнетушители, для тушения воспламененных установок, закрепленных штативом – асбестовое одеяло.

Песок применяется для тушения горючих жидкостей, дерева, бумаги; хорошо растворяющихся в воде соединений – ацетона, низших спиртов, органических кислот.

4.5.2 Стихийное бедствие

В случае стихийного бедствия или военного конфликта сотрудники отключают приборы, электроэнергию, воду и эвакуируются.

Наиболее характерные стихийные бедствия – наводнение, бури, ураганы, пожары. В лаборатории разработаны специальные мероприятия по предотвращению и максимальному снижению последствий от стихийных бедствий и уменьшению возможных потерь людей и материальных ценностей.

К числу таких мероприятий относятся: строгое соблюдение специфических мер безопасности, оповещение сотрудников, специальная подготовка и оснащение помещений, оказание своевременной медицинской помощи пострадавшим.

4.5.3 Социальный конфликт

В случае возникновения военных (социальных) конфликтов и нападения противника в химической лаборатории выполняются следующие мероприятия:

- удаление горючих веществ;
- герметизация;
- оклейка окон от воздействия ударной волны.

В лаборатории четко разграничены и отработаны действия всех формирований гражданской обороны. В случае особого положения производится эвакуация сотрудников и ценного оборудования.

Заключение

Исследуемые катализаторы были получены методом электрического взрыва в газовых средах оксида и диоксида углерода и азота.

Метод электрического взрыва проводится с помощью пропускания через железную проволоку импульсного тока большой плотности, что приводит к образованию мельчайших сферических частиц размером 4,5 – 500 мкм с большой поверхностной энергией. Количество неспаренных электронов составляет $1,162 \cdot 10^{16}$. Высокая скорость ввода энергии дает возможность перегрева материала, что приводит к образованию различных модификаций железа (магнетит, феррит и аустенит). Магнетит является матрицей, на которой расположены наиболее активные частицы феррита (α -железо) и аустенита (γ -железо). Равномерное расположение α - и γ -железа по поверхности придает катализатору высокую реакционную активность. Полученные ультрадисперсные порошки обладают развитой удельной поверхностью (до $10 \text{ м}^2/\text{г}$), по сравнению с промышленным плавным железным катализатором СА-1 ($0,9 \text{ м}^2/\text{г}$).

Железные катализаторы, полученные методом ЭВП в среде оксида углерода, не требуют предварительной подготовки в процессе синтеза гидрирования СО, так как активный фазовый состав формируется в процессе взрыва, как исходным составом железной проволоки, так и газовой средой. Данный образец в своем составе имеет карбиды и оксиды железа, которые повышают селективность жидких углеводородов бензиновой фракции, по отношению к катализаторам, полученным методом пропитки, спекания и плавления.

В результате синтеза Фишера–Тропша на катализаторе Fe(CO) был получен жидкий продукт с малым количеством кислородсодержащих, ароматических, нафтеновых и олефиновых углеводородов (0,03; 10,5; 4,2; 12,9 % массовых соответственно). В смеси преобладают парафиновые и изопарафиновые (54,6; 17,6 % массовых) соединения, что соответствует

требованиям ГОСТ Р 51105 – 97. По фракционному составу жидкий продукт является более «тяжелым», и отгоняется при более высоких температурах, чем неэтилерованные бензины.

Катализаторы, полученные методом электрического взрыва, рекомендуются для использования в процессах гидрирования оксида углерода с целью получения газообразных олефинов ($C_2 - C_4$) для полимеризации и органических синтезов, олефины ($C_5 - C_{11}$) для переработки в спирты-пластификаторы, углеводороды ($C_9 - C_{18}$) для производства синтетических моющих средств и моторных топлив.

Список публикаций

Публикации в сборниках материалах международных и всероссийских конференциях, тезисы докладов – 4.

1. **Гладченко Т.М., Попок Е.В.** Изучение влияния физических свойств ультрадисперсных железных катализаторов на синтез жидких углеводородов методом Фишера–Тропша // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно - практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 25 – 29 Мая 2015. – Томск: ТПУ, 2015 – Т. 2 – С. 34 – 35

2. **Гладченко Т.М.** Физические свойства электродисперсных железных катализаторов процесса Фишера–Тропша // XXVI Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов, Самара, 17–23 апреля 2016. – Самара: Самарский государственный технический университет, 2016 – С. 68

3. **Гладченко Т.М.** Исследование свойств ультрадисперсных железных катализаторов в синтезе Фишера–Тропша // Проблемы геологии и освоения недр: материалы XX Международного научного симпозиума студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова., Томск, 4 – 8 Апреля 2016. – Томск: ТПУ, 2016 [в печати]

4. **Гладченко Т.М., Попок Е.В.** Свойства ультрадисперсных железных катализаторов для процесса Фишера–Тропша // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно - практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 120-летию Томского политехнического университета: в 2 т., Томск, 17 – 20 Мая 2016. – Томск: ТПУ, 2016 – С.335 – 336

Список используемых источников

- 1 Fischer F., Tropsch H., Über die Herstellung synthetischer Ölgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff - Brennstoff-Chemie 4, 1923 – P. 276-285
- 2 Dry M.E., Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process - Applied Catalysis A: General 138, 1996 – P. 319-344
- 3 Schulz H., Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis – Applied Catalysis A: General 186, 1999 – P. 3–12
- 4 Shell Middle Distillate synthesis (Malaysia), 2007. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: www.shell.com.my/smds/, свободный – Загл. с экрана
- 5 Караханов Э.А.. Синтез-газ как альтернатива нефти. Процесс Фишера–Тропша и оксо-синтез // Химия. Соросовский образовательный журнал, №3, 1997. – С. 69–74
- 6 Subiranas A.M. Combining Fischer–Tropsch Synthesis (FTS) and Hydrocarbon Reactions in one Reactor – Universitätsverlag Karlsruhe, 2009–186 p.
- 7 Steynberg A.P., Dry M.E. Fischer–Tropsch Technology – Elsevier Science & Technology Books, 2004. – 697 p.
- 8 Dry M.E., Horvath (Ed.). Encyclopedia of Catalysis. T.1 – Wiley, New York, 2003. – 347 p.
- 9 Espinoza R.L., Steynberg A.P., Jager B., Vosloo A.C., Low temperature Fischer–Tropsch synthesis from a Sasol perspective – Applied Catalysis A: General 186, 1999 –P. 13–26
- 10 Iglesia E., Soled S.L., Baumgartner J.E., Reyes S.C., Synthesis and catalytic properties of eggshell cobalt catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis - Topics in Catalysis 2, 1995 – P. 17–27
- 11 Corma A., Martínez A., in: Schüth F., Sing K.S.W., Weitkamp J. (Eds.), Handbook of Porous Solids- Wiley-VCH, Weinheim, 2002 – 2825 p.

12 Shroff M.D., Kalakkad D.S., Coulter K.E., Köhler S.D., Harrington M.S., Jackson N.C., Sault A.G., Datye A.K., Activation of Precipitated Iron Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts – Journal of Catalysis 156, 1995 – P. 185–207

13 Bukur D., Sivaraj C., Supported iron catalysts for slurry phase Fischer–Tropsch synthesis – Applied Catalysis A: General 231, 2002 –P. 201–214

14 Pour A.N., Housaindokht M.R., Studies on product distribution of nanostructured iron catalyst in Fischer–Tropsch synthesis: Effect of catalyst particle size – Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20, 2013 – 6 p.

15 Pour A.N., Housaindokht M.R., The olefin to paraffin ratio as a function of catalyst particle size in Fischer–Tropsch synthesis by iron catalyst – Journal of Natural Gas Science and Engineering 14, 2013 – 7 p.

16 Chun D.H., Park J.C., Hong S.Y., Highly selective iron-based Fischer–Tropsch catalysts activated by CO₂ – containing syngas – Journal of Catalysis 317, 2014 – 9 p.

17 Ding M., Yang Y., Wu B., Effect of reducing agents on microstructure and catalytic performance of precipitated iron-manganese catalyst for Fischer–Tropsch synthesis – Fuel Processing Technology 92, 2011 – 7 p.

18 Jager B., Espinoza R., Advances in low-temperature Fischer–Tropsch Synthesis – Catalysis Today 23, 1995 – P. 17–28

19 Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа / Под ред. Локтева С.М. – М.: Химия, 1987. – 247 с.

20 Бузник В.М. Инновационные технологии переработки и использования попутного нефтяного газа. – М.: Издание совета федерации, 2010. – 174 с.

21 Хаджиев С.Н., Лядов А.С., Крылова М.В. Синтез Фишера–Тропша в трехфазной системе с наноразмерными частицами железного катализатора // Нефтехимия, том 51, №1, 2011. – С. 25–32

22 Андерсон Д. Структура металлических катализаторов. – М.: Мир, 1978. – 445 с.

- 23 Железные катализаторы для синтеза Фишера – Тропша [Электронный ресурс]: статья. – Чистая химия. – 2011
- 24 Cybulski A., Moulijn J.A. Structured Catalysts and Reactors – CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006. – 805 p.
- 25 Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. – М.: Красанд, 2011. – 590с.
- 26 Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. – СПб: ХИМИЗДАТ, 2007. – 944 с.
- 27 Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х., Современный катализ и химическая кинетика. – Долгопрудный: Дом «Интеллект», 2010. – 504 с.
- 28 Лapidус А.Л. Влияние способа конверсии природного газа на показатели производства углеводородов по методу Фишера–Тропша // Катализаторы и каталитические процессы. – 2009. – № 7. – С. 8–16.
- 29 Claeys M., van Steen E., in: Steynberg A.P., Dry M.E. (Eds.), Fischer–Tropsch Technology – Studies in Surface Science and Catalysis 152, 2004–601p.
- 30 Steynberg A.P., Dry M.E., Davis B.H., Breman B.B., in: Steynberg A.P., Dry M.E. (Eds.), Fischer–Tropsch Technology – Studies in Surface Science and Catalysis 152, Elsevier 2004. – 64 p.
- 31 Dry M.E., in: Steynberg A.P., Dry M.E., (Eds.), Fischer–Tropsch Technology – Studies in Surface Science and Catalysis 152, Elsevier 2004 – 196 p.
- 32 Sasol Chevron, 2007, Record \$6 Billion GTL Initiative. Qatar Petroleum and Sasol Chevron progress a 200,000 Barrel a day GTL expansion and integrated project plan. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.sasolchevron.com/pr_01a.htm
- 33 Steynberg A.P., Espinoza R.L., Jager B., Vosloo A.C., High temperature Fischer–Tropsch synthesis in commercial practice – Applied Catalysis A: General 186, 1999 – P. 41 – 54

34 Van der Laan G., Beenackers A., Kinetics and Selectivity of the Fischer–Tropsch synthesis: A Literature Review – Catalysis Reviews Science and Engineering 41, 1999a. – P. 255 – 318

35 Yates I., Satterfield C., Intrinsic kinetics of the Fischer–Tropsch Synthesis on a cobalt catalyst – Energy & Fuel 5, 1991 – P. 168 – 173

36 Zimmerman W.H., Bukur D.B., Reaction Kinetics Over Iron Catalysts Used for the Fischer–Tropsch Synthesis – Canadian Journal of Chemical Engineering 68, 1990 – P. 292 – 301

37 Riedel T., Reaktionen von CO₂ bei der Fischer–Tropsch Synthese – Kinetik und Selektivität, Dissertation – Universität Karlsruhe, 2003.

38 Dancuart L.P., de Haan R., de Klerk A., in : Steynberg A.P., Dry M.E. (Eds.), Fischer–Tropsch Technology – Studies in Surface Science and Catalysis 152, Elsevier 2004 – 482 p.

39 Катализатор синтеза Фишера–Тропша и способ получения углеводородов на этом катализаторе: патент Рос. Федерации № 2422202; заявл. 04.08.09; опубл. 27.06.11; Бюл. № 18 – 18 с.

40 Катализаторы для процесса Фишера–Тропша (варианты) и способ его получения: патент Рос. Федерации № 2292238; заявл. 10.05.05; опубл. 27.01.07; Бюл. № 3 – 24 с.

41 Установка и способ каталитического синтеза Фишера–Тропша: патент Рос. Федерации № 2375406; заявл. 27.07.08; опубл. 10.12.09; Бюл. № 34 – 11 с.

42 Способ осуществления процесса Фишера–Тропша при низком давлении: патент Рос. Федерации № 2487159; заявл. 27.01.13; опубл. 10.07.13; Бюл. № 19 – 29 с.

43 Катализатор Фишера–Тропша и способ его получения: патент Рос. Федерации № 2455066; заявл. 16.03.11; опубл. 10.07.12; Бюл. № 19 – 13 с.

44 Способ активации катализатора синтеза Фишера–Тропша: патент Рос. Федерации № 2450044; заявл. 20.09.11; опубл. 10.05.12; Бюл. № 13 – 8 с.

45 Способ получения синтетических жидких углеводородов и реактор для проведения синтеза Фишера–Тропша: патент Рос. Федерации № 2440400; заявл. 10.08.11; опубл. 20.01.12; Бюл. № 2 – 10 с.

46 Способ получения гранулированного нанесенного металлсодержащего катализатора: WO 2010134832 A1; заявл. 20.05.09; опубл. 21.11.10. – 10 с.

47 Ультрадисперсные катализаторы синтеза углеводородов из CO и H₂ на основе электровзрывных порошков железа / Е.В. Попок, А.И. Левашова, Н.В. Чеканцев, М.В. Киргина // Известия ВУЗов. Химия и Химическая технология. – 2014. – Т. 57, №. 11. – С. 57 – 59

48 Ultradispersed Electro-explosive Iron Powders as Catalysts for Synthesis of Liquid Hydrocarbons of CO and H₂ [Electronic resource] / E. V. Popok, Levashova A.I., [et al.] // Procedia Chemistry. – 2015. – Vol. 15 – P. 225 – 230.

49 Бурцлев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 289 с.

50 Вартанян Т.А. Основы физики металлических наноструктур. – СПб: НИУ ИТМО, 2013. – 133 с.

51 Бузников В.М. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение. – Томск: НТЛ, 2009. – 192 с.

52 Бабушкин Ю.А. Высокоэнергетические методы получения ультрадисперсных и наноматериалов: конспект лекций. – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. – 229 с.

53 Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: Уро РАН, 1998. – 197 с.

54 Фортов В.Е. Взрывные генераторы мощных импульсов электрического тока. – М.: Наука, 2002. – 399 с.

55 Yavorovsky N. A., Pustovalov A.V. Selection of parameters of electrical explosion of aluminum and iron wire in argon – Russian Physics Journal 115: 2, 2013. – P. 1447 – 1452.

56 Назаренко О.Б. Формирование наночастиц в условиях электрического взрыва проводников / О.Б. Назаренко, Д.В. Тихонов. – Томск.: ТПУ, 2008. – 87с.

57 Яворовский Н. А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва // Известия ВУЗов. Физика, 1996. – № 4 – С. 114 – 136.

58 ГОСТ Р 8.777-2011 Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по дифракции лазерного излучения. – М.: Стандартинформ, 2012. – 13 с.

59 Вержичинская С.В., Дигуров Н.Г., Синицин С.А. Химия и технология нефти и газа. – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. – 400 с.

60 Курзина И.А., Годымчук А.Ю., Качаев А.А.. Рентгенофазовый анализ нанопорошков. – Томск.: Издат. ТПУ, 2010. – 14 с.

61 Жу У., Уанга Ж.Л. Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий. Методы и применения. – М.: БИНОМ. Лаборатория знания, 2013. – 582 с.

62 Демидов Е.С., Ежевский А.А., Карзанов В.В. Магнитные резонансы в твёрдых телах. – Нижний Новгород.: НГУ им. Н.И. Лобачевского, 2007. – 127 с.

63 Мельников М.Я., Иванов В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. – М.: Издательство Московского университета, 2004. – 125 с.

64 Шаповалова Е.Н. Хроматографические методы анализа. Методическое пособие для специального курса / Е.Н. Шаповалова, А.В. Пирогов. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007. – 109 с.

65 Ultradispersed Hydrocarbon Synthesis Catalyst from CO and H₂ Based on Electroexplosion of Iron Powder /Popok E.V.,Levashova A.I., Chekantsev N.V., Kirgina M.V., Rafegerst K.V. // Procedia Chemistry 10. – 2014. – P. 20–24.

66 Гаврикова Н.А. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение / Н.А. Гаврикова, Л.Р. Тухватулина, И.Г. Видяев – Томск.: ТПУ, 2014. – 73 с.

67 IC CSR 26000:2011. Социальная ответственность организации. Требования. – введ. 03.03.2011. – Международный Комитет по корпоративной социальной ответственности (IC CSR), 2011. – 32 с.

68 Трудовой кодекс Российской Федерации от 30 декабря 2001 N 197-ФЗ (ред. от 06.04.2015).

69 Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 – 2016 годы // Российская газета. 2013. URL: <http://www.rg.ru/2013/12/30/a904631-dok.html>.

70 ГОСТ 12.3.002–75 .Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности [Текст]. – введ. 01.07.1976.- М.: Стандартиформ, 2007. – 8 с.

71 СП 2.2.2.1327-03. Гигиенические требования к организации технологических процессов, производственному оборудованию и рабочему инструменту [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www. URL: http://www.mhts.ru/BIBLIO/SNIPS/sp/2.2.2.1327-03/2.2.2.1327-03.htm](http://www.mhts.ru/BIBLIO/SNIPS/sp/2.2.2.1327-03/2.2.2.1327-03.htm).

72 Федеральный закон от 22 июля 2008 г. N123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности к первичным средствам пожаротушения» [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_78699/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_78699/).

73 ГОСТ 12.1.010–76. Взрывобезопасность. Общие требования [Текст]. – введ. 01.01.1978. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 7 с. ГОСТ 12.3.002–75 .Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности [Текст]. – введ. 01.07.1976. – М.: Стандартиформ, 2007. – 8 с.

74 Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. №426-ФЗ «О специальной оценке условий труда» (ред. от 23.06.2014).

75 Технический регламент от 24 декабря 2009 г. № 1213. О безопасности средств индивидуальной защиты [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: http://www.rg.ru/2010/03/30/tehreg-site-dok.html](http://www.rg.ru/2010/03/30/tehreg-site-dok.html).

76 Приказ Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации от 17 декабря 2010 г. [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_130472/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_130472/).

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

78 Ю. В. Бородин, В. Н. Извеков, А. М. Плахов «Расчет искусственного освещения» методические указания по разработке раздела «Социальная ответственность» – 2009 г. – 101 с.

79 СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений», утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России от 1 октября 1996 г., № 21.

80 СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий, утвержден Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 июля 2000 г., № 554.

81 СанПиН 2.2.4.1191-03. Электромагнитные поля в производственных условиях зданий, утвержден Главным государственным санитарным врачом РФ 30 января 2003 г.

82 Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением» от 25 марта 2014 г., № 116.

83 Федеральный закон Российской Федерации от 23 декабря 2009 № 347. «О безопасности низковольтного оборудования».

84 ГОСТ Р 12.1.009-2009. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Термины и определения. – введ. 10.08.2009. – М.: Стандартинформ, 2009. – 25 с.

85 Приказ Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации от 12 апреля 2011 г. № 302н [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: http://www.rg.ru/2011/10/28/medosmotr-dok.html](http://www.rg.ru/2011/10/28/medosmotr-dok.html).

Приложение А
(обязательное)

Раздел1

Fischer–Tropsch Synthesis:

Chemical reactions; Catalysts; Mechanism; Reactors; Kinetics; Product upgrading.

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4Б	Гладченко Татьяна Михайловна		

Консультант кафедры ХТТиХК:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Левашова А.И.	к.т.н.		

Консультант – лингвист кафедры иностранных языков:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Сыскина А.А.	к.ф.н.		

Томск – 2016 год

1 Literaturesurvey

1.1 Fischer-TropschSynthesis

The transformation of coal-based synthesis gas into liquid fuels was reported for the first time by Franz Fischer and Hans Tropsch in 1923, who used an alkali-promoted Fe catalyst at 10 MPa and 400–450 °C. The main development took place at the Kaiser Wilhelm Institute for Coal Research (presently Max Plank Institute) at Mülheim/Ruhr (Germany) in collaboration with the company Ruhrchemie [1]. At that times, strategic arguments for liquid-fuel production from coal exceeded economic aspects. In the period after World War II (~ 1945–1955), the discovery of major oil fields (e.g. Saudi Arabia, Alaska etc.) changed the scenario regarding the lack of coal competitiveness, except for the South African case. In 1955, the Sasol I plant (capacity ~ 700·10³ t/a) came on stream in South Africa with coal-based synthesis gas. Both fixed-bed and circulating-fluidised-bed FT reactors were used [2]. In the period 1955–1970, the world energy scene was governed by cheap oil supplies and FTS had a marginal interest in a few research groups. During the 1970s and 1980s, energy programs in the US, Japan and Europe enforced the development of coal-based FT processes due to the oil boycotts by major oil-producing countries [3]. In the seventies, Sasol expanded its operations. Sasol II and III came on stream with a total production of 4200·10³ t/a using only fluidised-beds. In the eighties, Shell developed its SMDS (Shell Middle Distillate Synthesis) process. It has been operating since 1993 in Bintulu (Malaysia) with a Co-based low-temperature FTS with a fixed-bed reactor (14700 bpd). The obtained wax products are then hydrocracked over a bifunctional catalyst to produce the desired middle distillate products [4]. In 1992 the Mossgas FT complex (South Africa) with fluidised-bed reactors came on stream with synthesis gas produced from offshore natural gas.

In the last few years as a consequence of environmental demands (e.g. CO₂-emission reduction, flaring of associated natural-gas charged with taxes), technological developments and decreasing fossil energy reserves, the interest in FTS has grown. Present areas for FTS implementation include countries around the

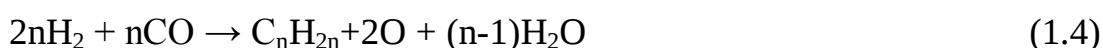
Arabian Gulf, particularly Qatar with its large natural gas reserves (e.g. Pearl GTL project with Qatar Petroleum and Shell), Nigeria (Sasol Chevron Joint Venture), South Africa (e.g. Sasol complex at Sasolburg), the North Sea in Europe (e.g. Statoil in Norway); and the US state of Alaska (e.g. BP in Nikiski, ANGTL in Prudhoe Bay).

1.3 Chemical reactions

The hydrogenation of CO under typical FT conditions leads to a broad distribution of products on the basis of carbon number. This type of product distribution has been explained assuming chain-growth polymerisation kinetics that implies a step-by-step insertion of CH₂ monomers into the growing chain [5]:



The main reactions leading to the formation of alkanes, alkenes and alcohols during FTS can be written as follows:



Water is a primary product of the FT reaction. Water-gas-shift (WGS) activity can be significant for K-promoted Fe catalysts and is negligible over Co or Ru catalysts.



Undesired reactions include the methanation (Eq. 1.6) and the Boudouard reactions (Eq. 1.7) [5]:



Regarding the chemical equilibrium of the reactions involved, it can be concluded that: 1) methane, the least-desired product, is thermodynamically favoured over the other hydrocarbons, 2) the formation of alkanes is preferred over alkenes and alcohols, 3) the formation of methanol is very unfavourable, and 4) ethene is the least-favoured alkene at temperatures below 430 °C. Therefore, the synthesis reaction

has to be performed under kinetically controlled conditions in order to yield the desired hydrocarbons in significant amounts.

1.4 Catalysts

The most-active metals for FT synthesis are Co, Fe, Ru and Ni. Co and Ru are preferred for the synthesis of higher hydrocarbons at low temperatures and high pressures. However, despite Ru high catalytic activity, it has not found commercial application because of the high price and limited world reserves for this metal compared to Co or Fe. At elevated pressure, Ni tends to form nickel carbonyl and, with increasing temperature, the selectivity changes to mainly methane [3]. Until today, Fe and Co remain the only catalysts for industrial application.

Pichler et al. 1970 compared the active catalysts for FTS in order to identify common properties: 1) they are active for hydrogenation reactions, 2) they are capable of metal carbonyl formation, and 3) the FT reaction conditions (T, p) are not far from those where thermodynamics would allow the metals to be converted into metal carbonyls.

Espinoza et al. 1999 concluded that for Co, most active are supported catalysts; while for Fe, most active are precipitated catalysts. The different preparation procedures result in a higher metal area for Fe catalysts as compared to Co catalysts. However, this advantage of precipitated Fe catalysts over supported Co catalysts will tend to decrease and then disappear as conversion, and therefore the water partial pressure, increases.

Co catalysts. For the preparation of Co-based FTS catalysts, the metal precursor is usually impregnated on a porous support (e.g. SiO_2 , Al_2O_3), and then activated by means of calcination-reduction treatments to obtain the final metallic active sites. Co/ SiO_2 catalysts are easier to reduce than Co/ Al_2O_3 . The weak interaction of Co with SiO_2 usually leads to low Co dispersions due to metal sintering during the treatments [8]. The reducibility, final metal dispersion and FT activity of Co catalysts are strongly influenced by: 1) nature of the support, 2) cobalt precursor

salt used in the impregnation step, 3) presence of promoters (e.g. Zr, Re, Ti, [3]), and iv) activation conditions. In order to avoid less-selective reactions in the centre of a catalyst particle and thereby counteracting pore blockage by highmolecular-weight product molecules, “egg-shell” Co catalysts in which the active metal is located close to the particle surface have been developed by Exxon [9].

Today, Co catalysts for FT-diesel production from natural gas are designed for maximum wax selectivity and they are mainly used in fixed-bed reactors (e.g. SMDS).

Fe catalysts. An active Fe-based catalyst for FTS is only obtained after reduction with H_2 . During the initial period of synthesis, several iron carbide phases and elemental carbon are formed, whereas iron oxides (hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, magnetite, Fe_3O_4) are still present in combination with some metallic iron [3, 10]. The contribution of the different phases to the FT activity is still a matter of controversy [11]. The formation of carbon and iron carbide species is greatly influenced by the reaction conditions and, in supported catalysts, by the nature of the support (e.g. Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2) [10]. Supports are used in order to provide special attrition resistance (e.g. bubble column reactor, highpressure conditions, etc.). Bukur et al. 2002 found that Fe supported on SiO_2 shows good attrition resistance and activity compared to the unsupported catalyst.

The dependencies of hydrocarbon product distributions of Fischer–Tropsch synthesis by iron catalysts on catalysts particle size are studied. The concept of two superimposed Anderson–Schulz–Flory distributions applied for represent size dependency of product distributions. A series of catalysts with different particle size are prepared by microemulsion method. It is found that the carbon number of produced hydrocarbon decreased with decreasing the catalyst particle size [13]. These results indicate the H_2 concentration on catalyst surface decreased by increasing the catalyst particle size. Thus the concentration of monomers that exhibited higher degree of hydrogenation (like CH_2 species) on the surface of catalyst increased with decreasing the catalyst particle size [14].

The authors [15] of this article studied the ratio between catalyst particle size and the ratio of olefins to paraffins in the product. A series of catalysts with different particle size are prepared by microemulsion method. Particle size of 0.25-0.36 μm . The results show that the olefin/paraffin ratios are decreased with decreasing the catalyst particle size. Also, these results predicted that the olefins to paraffins ratio decreased with carbon number for all the catalysts. Using the experimental results we concluded that the O/P ratio or the extent of secondary reactions depended on the solubility impact (vapor-liquid equilibrium) over diffusion and surface phenomena of the catalysts [15].

D. H. Chun examined the impact of the activation of CO_2 iron catalyst Fischer–Tropsch process. Fischer–Tropsch synthesis (FTS) was carried out over precipitated iron-based catalysts activated by syngas ($\text{H}_2 + \text{CO}$) with different amounts of CO_2 (0%, 20%, 33%, and 50%). Synthesis was performed at ambient pressure to a temperature of 280 $^\circ\text{C}$ for 20 hours. The activation using CO_2 -containing syngas significantly suppressed the production of undesired products, CH_4 and $\text{C}_2\text{--C}_4$ hydrocarbons, but facilitated the production of valuable products, C_5+ hydrocarbons [16].

The effects of reducing agents (H_2 and CO) to iron catalysts were studied in the following. Fischer–Tropsch synthesis (FTS) was performed in a slurry-phase continuously stirred tank reactor. Activation leads to the formation of hydrogenated Fe_3O_4 and small amounts of $\epsilon\text{'-Fe}_{2.2}\text{C}$ and $\chi\text{-Fe}_{2.5}\text{C}$. In contrast, CO activation led to the formation of large amounts of $\chi\text{-Fe}_{2.5}\text{C}$ and carbonaceous species on the surface of magnetite. CO -treated catalyst showed the highest activity with the beginning of the process, and remained unchanged up to the end, whereas with H_2 activity was small in the beginning, but as the progress of the process, and carbides are converted into active catalyst is increased. In connection with such data it was concluded that the formation of iron carbides in the surface layers of the catalyst provides active sites for the FTS, while Fe_3O_4 formed plays a minor role in the FTS [17].

Generally, Fe-based catalysts have been used in two directions regarding product selectivity: 1) production of low alkenes at high reaction temperature in an

entrained phase or fluid-bed process (Sasol Synthol process), or 2) production of high molecular - weight hydrocarbons at low reaction temperature.

Alkali promotion (e.g. K_2O), to attain high activity and stability, decreases iron oxide dispersion and selectivity towards long-chain alkanes [3,10]. Choi et al. 1996 reported that the addition of K increases the chemisorptions ability of CO_2 but decreases that of H_2 . Low alkene (C_2-C_4) selectivity increases. These catalysts have a high water-gas-shift activity and appear to be stable when synthesis gas with a high H_2/CO ratio is converted [17]. Addition of Mn (usually combined with alkali promoters) was found to increase the alkenes (C_3-C_5) selectivity and decrease methane selectivity [5].

1.6 Mechanism

Various mechanisms have been proposed over the years. All reaction pathways include three different reaction sections: 1) generation of the chain initiator, 2) chain growth or propagation, and 3) chain-growth termination or desorption [6]. Fischer 1926 proposed the “carbide” mechanism with iron carbides as intermediates. This mechanism was discarded when no carbides phases were discovered with Co and Ru catalysts [3]. For the formation of alcohols and other oxygenated products, Storch et al. 1951 proposed the “Enol” mechanism where the hydrogen is added first to the adsorbed CO to form oxymethylene species. Meanwhile, this mechanism appears obsolete [3]. Pichler and Schulz 1970 proposed a CO insertion mechanism. The general consensus has been that carbide ($=CH_2$) species are involved in the chain-growth mechanism with CO insertion accounting for the formation of oxygenates. In the “alkyl” mechanism, CH_3 surface species is regarded as the chain initiator, and CH_2 as the monomer in this reaction scheme (Fig. 1.1) [3]. Chain growth is thought to take place by successive incorporation of CH_2 monomers. Product formation takes place by either β -hydrogen abstraction or hydrogen addition yielding α -alkenes and n-alkanes as primary products [18]. This mechanism was developed on the basis of the “carbide” mechanism proposed by Fischer in 1926.

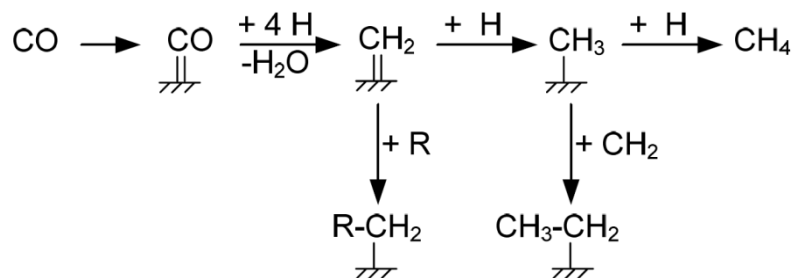


Fig. 1.1: Kinetic scheme of CO consumption reaction during Fischer-Tropsch synthesis according to the “alkyl” mechanism, $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ with $n \geq 0$

Direct hydrogenation of individual CH_2 units results in CH_4 formation. Metals like Ni and Co, which are more active for hydrogenation, tend to yield larger amounts of methane than the less active Fe catalysts [2].

The active surface of a FT catalyst is very heterogeneous, and many active intermediate species are likely to be present. However, it must be kept in mind that the presence of any particular species on the surface does not prove that it is involved in the synthesis; it might simply be an inactive “spectator” [2,3].

1.7 Reactors

At present there are three types of FT reactors in commercial use: 1) tubular fixed-bed reactor, 2) slurry phase reactor, 3) fluidised-bed reactor (bubbling or circulating fluidised bed), (Fig. 1.2)[19–21].

The FT reaction is highly exothermic (about 145 kJ per “ CH_2 ” formed). Rapid removal of this heat and control of temperature is a major consideration in the design of suitable reactors in order to avoid undesirable increased methane production and catalyst damage. The rate of heat transfer from the catalyst particles to the heat exchanger surfaces in the reactor must be high in order to achieve near-isothermal conditions. Heat exchangers are fed with water and produce useful steam.

Tubular fixed bed and slurry reactors are used for the low-temperature FTS (around 220 to 250 °C) to obtain long-chain hydrocarbons with Fe- or Co-based catalysts. Thereby, three phases are present (solid, liquid, gas). When alkenes and/or straightrun fuels are the desired products high-temperature FTS (around 320 to

350 °C) is applied using two-phase fluidised systems (FFB or CFB) with Fe-based catalysts.

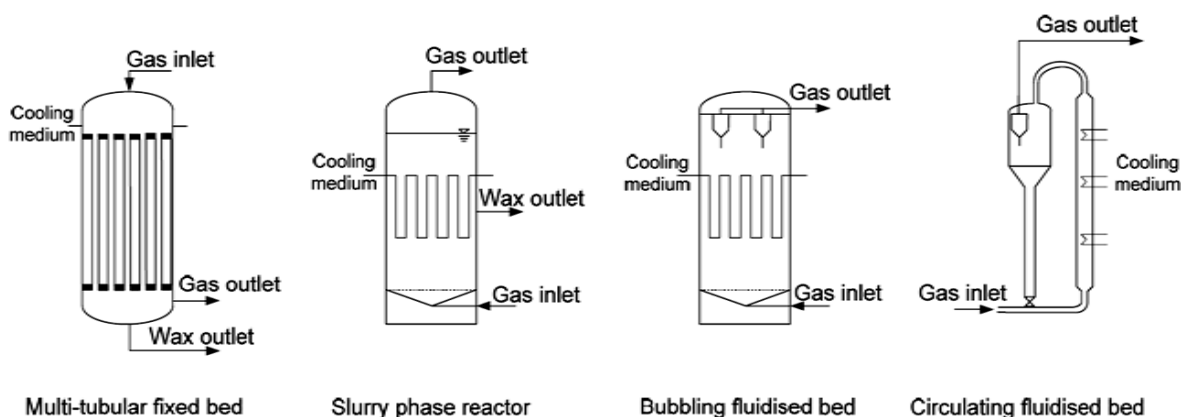


Fig 1.2: Types of Fischer-Tropsch reactors in commercial use at present

In a tubular fixed-bed reactor the catalyst (smaller catalyst pellets or extrudates) is packed into narrow tubes (≤ 5 cm id for Fe-based catalysts, [8]) which are surrounded on the outside by water. A high flow of synthesis gas is passed through the tubes which results in turbulent flow. These factors ensure rapid heat exchange and minimise temperature rises (axial and radial temperature differences). Multi-tubular fixed-bed reactors are simple to operate and can be used over a wide range of temperature. There is no problem separating liquid products from the catalyst. The main disadvantages of this reactor type are: 1) high capital cost, 2) scale-up is mechanically difficult, 3) it is not possible to replace the catalyst during operation, 4) high pressure drop (0.3–0.7 MPa). This last disadvantage is coupled with high gas compression costs [8, 20].

Sasol has 5 multi-tubular ARGE reactors (3 m diameter with 2050 tubes each, 5 cm id and 12 m long), [8] in the Sasolburg plant (South Africa), operating with Fe-based catalyst at approximately 2.7 MPa and 230 °C with a capacity of 500 bpd/reactor. Shell also uses multi-tubular reactors (~ 7 m diameter, < 5 cm id) in Bintulu plant (Malaysia), operating with Co-based catalyst and a capacity of 8000 bpd/reactor [20].

The concept of a slurry phase reactor was developed by Kölbel and co-workers [5] during the fifties and until the late seventies. In that case, the liquid wax

product is the medium in which the fine catalyst is suspended. The main difficulty with the commercial application is the separation of the wax product from the catalyst. In 1990 Sasol demonstrated a suitable system to overcome this problem [8]. The rate of the FT reaction is often pore diffusion-limited (even at low temperatures) and hence the smaller the catalyst particle the higher the observed activity. For that reason, the slurry system offers a higher activity per mass of catalyst than the fixed-bed reactor. The slurry phase is well mixed and tends towards isothermal operation. It also offers a better control of product selectivity at high conversion. The pressure drop is about four times lower than of a multi-tubular reactor which results in lower gas-compression costs [21]. On-line catalyst removal can be done without difficulty. Scale-up of a slurry phase reactor can be done by increasing both diameter and height of the reactor. However, large pilot units are required to successfully design commercial slurry units since the gas hold-up of a three-phase fluidisation system is difficult to predict [8]. However, the cost of a slurry reactor is only 25 % of the multi-tubular reactor [20]. At present, Sasol operates slurry bed reactors with Fe-based catalysts.

Reactors with a capacity of 17000 bpd are currently in the start-up phase in Qatar [20, 22].

Two-phase fluidised-bed reactors are applied for high-temperature FTS. The circulating fluidised bed (CFB) was developed by Kellogg and applied by Sasol in Sasolburg, Secunda and Mossel Bay (Synthol reactors). Currently the only CFB reactors operating are those at Mossel Bay [20]. The other reactors have been replaced by bubbling fluidised bed reactors with capacities between 11000 and 20000 bpd (SAS, Sasol Advanced Synthol). In the CFB the catalyst is swept up the reaction section by the preheated feed gas. The bulk of any catalyst fines still entrained in the gas is knocked out in the cyclones and returned to the standpipe. To achieve a high conversion rate it is necessary to have a high catalyst loading in the reaction zone. However, the pressure drop over the reaction zone must not exceed the pressure drop over the standpipe, and online catalyst removal and addition of fresh catalyst is necessary [20]. The advantages of the SAS reactor compared to the CFB reactor are:

1) about two times higher catalyst/gas ratio in the reaction zone, 2) lower construction costs (about 40 %), 3) better temperature control (more cooling coils can be installed and more space for heat exchange surface due to the larger diameter of the reactor), 4) lower recycle ratio, 5) lower gas and catalyst linear velocities (no abrasive problems), 6) about the half of pressure drop across the reactor, and consequently 7) lower compression costs [19,20].

1.8 Kinetics

A literature review of Fischer-Tropsch synthesis kinetics with Co- and Fe-based catalysts is given by van der Laan et al. 1999a. They also present a review of watergas-shift kinetics on Fe-based catalysts.

The FTS kinetics with Co catalysts is less complex than with Fe catalysts, due to the absence of the water-gas shift (WGS) reaction. However, only a limited number of kinetic studies are available in the literature. Sarup and Wojciechowski 1989 developed six different rate equations for the formation of the CH₂ monomers, based on both the carbide and the enol/carbide mechanism (see Chapter 1.1.1.3). Yates and Satterfield 1991 were able to reproduce the data of Sarup et al. 1989 with the kinetic equation presented in Table 1.2. It contains only two adjustable parameters: the kinetic parameter (k_{FT}) represents a surface rate constant, and the other parameter represents an adsorption coefficient (a_{FT}) [5].

Tab. 1.2: Kinetic expression and parameter values of FTS reaction on Co-based catalyst in a slurry reactor.

$r_{FT} = \frac{k_{FT} \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2}}{(1 + a_{FT} \cdot p_{CO})^2}$	$k_{FT, 240^\circ C} \text{ (mol / (s} \cdot \text{kg} \cdot \text{Pa}^2))$	$1.26 \cdot 10^{-12}$
	$k_{FT, 220^\circ C} \text{ (mol / (s} \cdot \text{kg} \cdot \text{Pa}^2))$	$8.85 \cdot 10^{-13}$
	$E_{A, FT} \text{ (kJ/mol)}$	92.7-94.5
	$a_{FT, 240^\circ C} \text{ (Pa}^{-1})$	$1.16 \cdot 10^{-5}$
	$a_{FT, 220^\circ C} \text{ (Pa}^{-1})$	$2.23 \cdot 10^{-5}$

Reviews of kinetic equations for Fe catalysts are given by Huff and Satterfield 1984 and Zimmerman and Bukur 1990 (Tab. 1.3-1.4). In general, the FT reaction rate of Fe-based catalysts increases with the H₂ partial pressure and decreases with the

partial pressure of H₂O. Generally, CO₂ inhibition is not as strong as H₂O inhibition due to the large difference in adsorption coefficients [2]. However, Ledakowicz et al. 1985 included a CO₂ inhibition term in the FT reaction rate equation. CO₂ inhibition is particularly important over K-promoted iron catalysts [25], which can have significant shift activity.

Tab. 1.3: Kinetic expressions of FTS and CO-shift reactions

FT reaction	$r_{FT} = k_{FT} \cdot \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}}{(p_{CO} + a_{FT} \cdot p_{H_2O} + b_{FT} \cdot p_{CO_2})}$
CO-shift	$r_{WGS} = k_{SH} \cdot \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2} - (p_{CO} \cdot p_{H_2O}) / K_{p,CO_2}}{(p_{CO} + a_{SH} \cdot p_{H_2O} + b_{SH} \cdot p_{CO_2})}$
Equilibrium constant of WGS reaction	$K_{p,CO_2} = 1 / K_{p,CO} = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}$ $K_{p,CO} = \exp\left(\frac{2073}{T} - 2,029\right)$

Tab. 1.4: Kinetic parameters for the FTS and CO₂/CO-shift reactions

	$k_{0,i}$, (mol / (s·kg·Pa))	$E_{A,i}$, (kJ/mol)	a_i	b_i
FT reaction				
Zimmerman et al. (1990)	8.58	86	4.8	0.33
Riedel (2003)	1.77	72	33	2.7
CO ₂ /CO-shift				
Zimmerman et al. (1990)	$9.33 \cdot 10^6$	132	21	0
Riedel (2003)	$3.34 \cdot 10^{-2}$	55	65	7.4

1.9 Product upgrading

The refining processes required depend on the composition of the FT products. For that reason, product upgrading of high-temperature FTS (Tab. 1.5) and low-temperature FTS (Tab. 3.6) must be distinguished. The main objectives of the further downstream operations are to: i) improve yields and selectivities of the desired fractions, and ii) improve fuel properties to target the fuel specifications.

The main products of HTFT are low-boiling-point hydrocarbons. The lighter alkenes (e.g. propene, butene) can be oligomerised over acidic zeolites. Nowadays, propylene is being used in the manufacture of polypropylene, acrylonitrile and other petrochemicals. Ethylene is mainly used for polyethylene and PVC production. Heavier linear α -alkenes (C_{12-15}) can be extracted to produce detergent alcohols via hydroformylation. The critical point in the processing of HTFT products is the oxygenates content since it restricts the metallurgy of processing equipment. Hydrodeoxygenation produces water which creates problems in catalysis and complicates the product work-up. In the future, HTFT plants are likely to target bulk commodity chemicals to decrease the reliance on high oil prices [27].

Tab. 1.5: Refining processes required for high-temperature FT primary products

Process	Objective
Oligomerisation of light products	Increase the diesel/gasoline ratio. Reduce the vapour pressure of gasoline.
Aromatisation, isomerisation and alkylation	Improve octane number, density and poor cold properties
Hydrogenation	Remove unwanted oxygenates, alkenes and dienes for better stability during storage

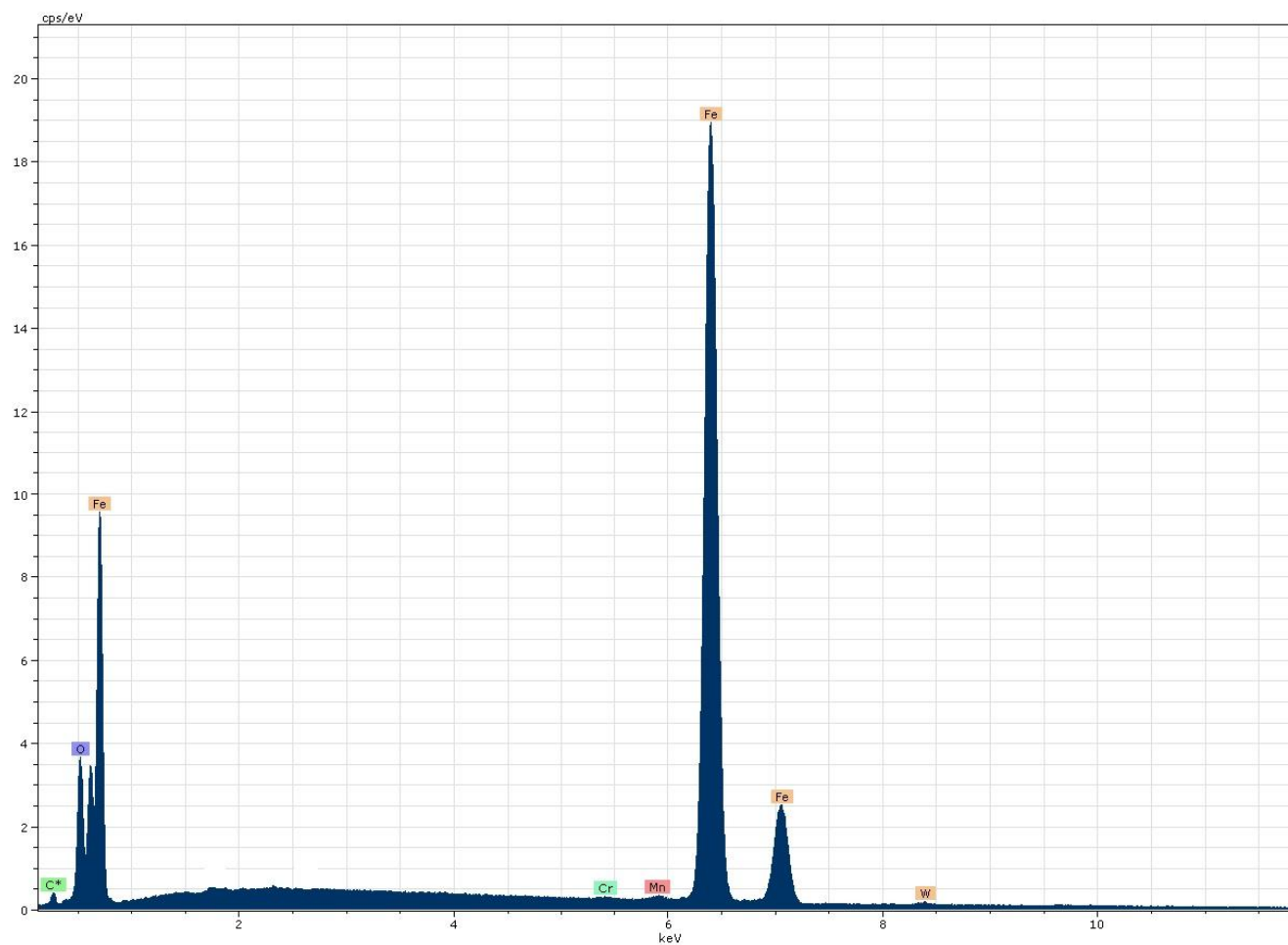
The product spectrum obtained from LTFT is wider than from HTFT. It mainly contains linear alkanes and lower contents of alkenes, oxygenates and iso-alkanes. The LTFT primary products are ideally suited for upgrading to middle distillates with naphtha as main co-product. Another option is to process wax for the production of lubricant base oils.

Tab. 1.6: Refining processes required for low-temperature FT primary products

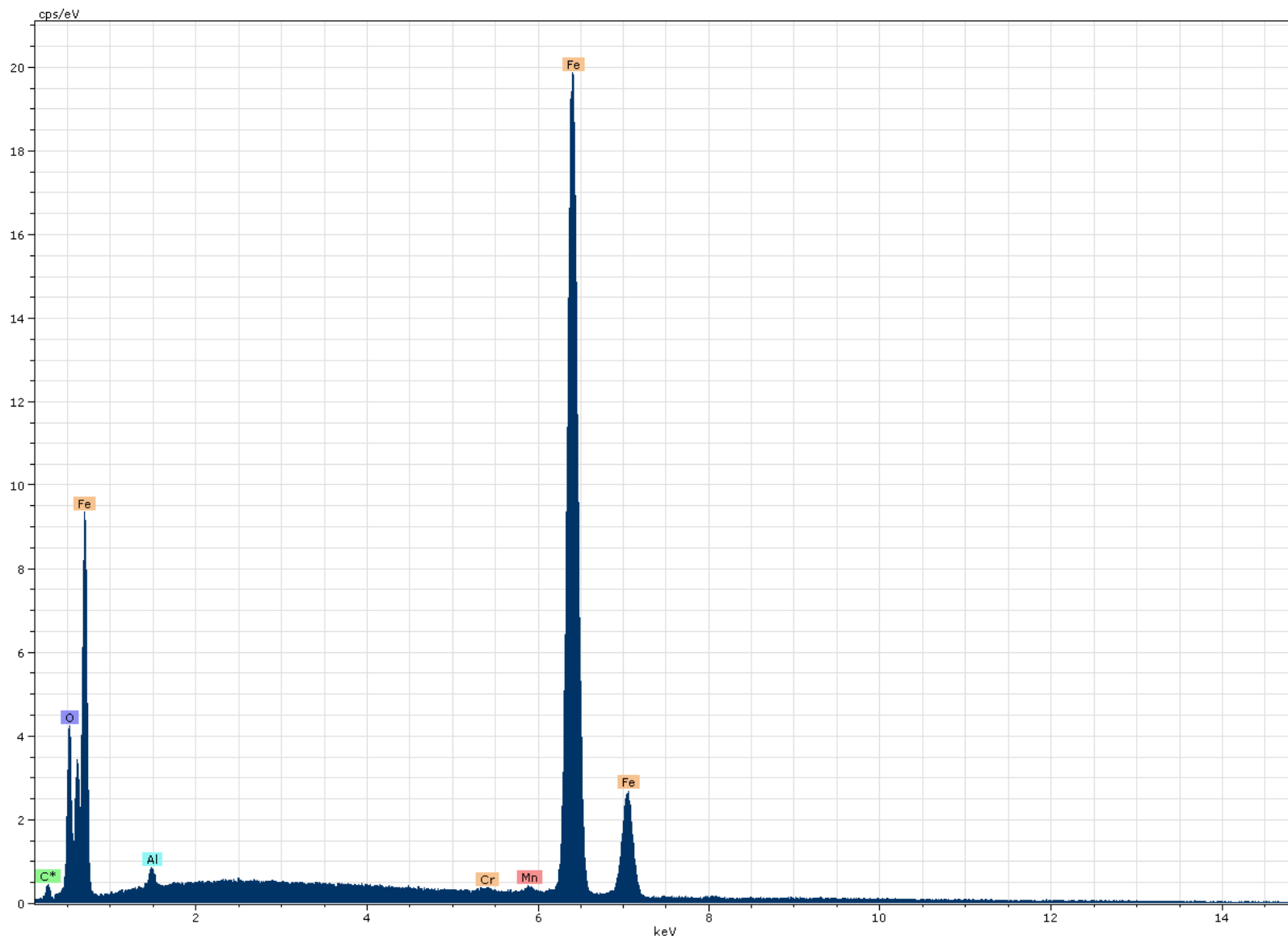
Process	Objective
Hydrocracking of heavy products (wax)	Reduce boiling range to middle distillate Improve the cold flow properties
Hydrotreating	Saturate alkenes and remove oxygenates for stability during storage
Catalytic dewaxing / hydroisomerisation	Produce lubricant oils

Приложение Б

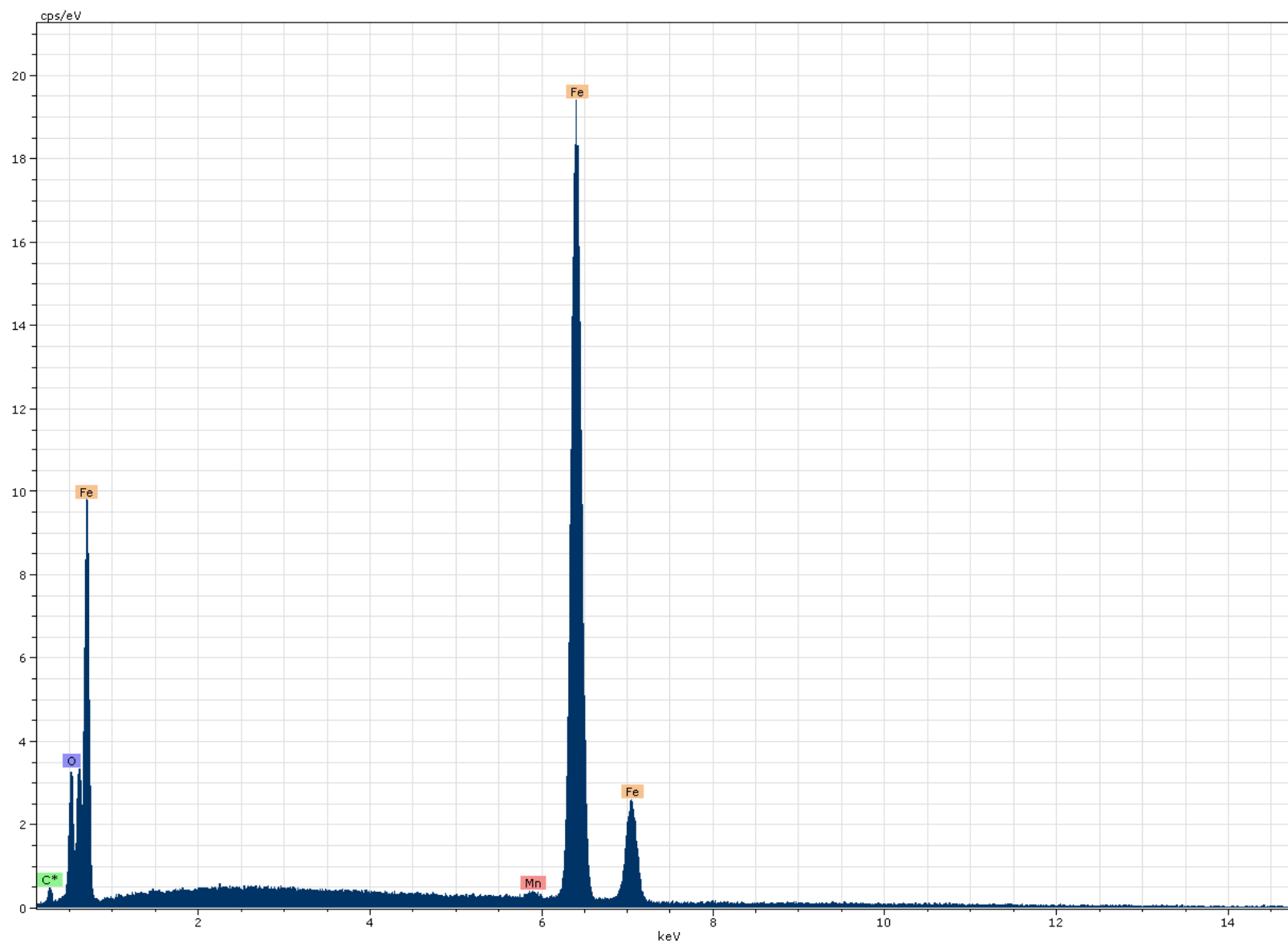
Рентгенограммы элементного состава ультрадисперсных железных катализаторов



Элементный состав катализатора полученного в присутствии азота



Элементный состав катализатора полученного в присутствии диоксида углерода



Элементный состав катализатора полученного в присутствии оксида углерода