

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

Институт природных ресурсов

Направление подготовки 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы	
Моделирование процесса синтеза органических соединений из оксида углерода и водорода	

УДК 66.011

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2KM41	Максимова Анастасия Викторовна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ХТТ и ХК	Ушева Наталья Викторовна	к.х.н., доцент		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

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

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности	Чулков Николай Александрович	к.т.н., доцент		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

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

Томск – 2016 г.

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

Институт Природных Ресурсов

Направление подготовки (специальность) 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Кафедра Химическая технология топлива и химическая кибернетика

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

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

**ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

магистерской диссертации

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

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ41	Максимова Анастасия Викторовна

Тема работы:

Моделирование синтеза органических соединений из оксида углерода и водорода

Утверждена приказом директора (дата, номер)	1632/с от 29.02.2016 г.
---	-------------------------

Срок сдачи студентом выполненной работы:	26.05. 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>Объект исследования – кинетическая модель синтеза из оксида углерода и водорода. Состав сырья, физико-химические характеристики ультрадисперсного железного катализатора, условия проведения синтеза.</i>
--	--

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	1. Обзор литературы 1.1 Химизм процесса 1.2 Механизм синтеза из CO и H₂ 1.3 Кинетические модели процесса из CO и H₂ 1.4 Технологические основы синтеза Фишера-Тропша 1.5 Катализаторы синтеза 1.6 Принципы построения математических моделей многокомпонентных химических процессов 2. Объект и методы исследования 3. Расчёты и аналитика 3.1 Получение, обработка и анализ экспериментальных данных. 3.2 Проведение термодинамических расчётов 3.3 Формирование кинетической модели для ультрадисперсного катализатора 4. Результаты проведенного исследования 5. Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» 6. Раздел «Социальная ответственность» Заключение Список публикаций студента Список используемых источников
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	Брутто-реакции, кинетическая модель синтеза Фишера-Тропша-2 листа Термодинамические параметры процесса-2 листа Состав продуктов синтеза -1 лист Зависимости влияния технологических параметров на выход продуктов синтеза -2 листа Финансовый менеджмент -1лист
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
«Социальная ответственность»	Чулков Николай Александрович, к.т.н., доцент
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	Криницына Зоя Васильевна, к.т.н., доцент
«Иностранная часть ВКР»	Сыскина Анна Алексеевна, к.т.н., доцент
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
1.1 Механизм синтеза из оксида углерода и водорода на железном катализаторе	
Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	14.03.2016

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ХТТ и ХК	Ушева Наталия Викторовна	Кандидат хи- мических на- ук, доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2KM41	Максимова Анастасия Викторовна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОС- БЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2KM41	Максимова Анастасия Викторовна

Институт	ИПР	Кафедра	ХТТ и ХК
Уровень обра- зования	магистратура	Направление/специальность	18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	...
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	...
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	...

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	...
2. Разработка устава научно-технического проекта	...
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	...
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	...

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. «Портрет» потребителя результатов НТИ
2. Сегментирование рынка
3. Оценка конкурентоспособности технических решений
4. Диаграмма FAST
5. Матрица SWOT
6. График проведения и бюджет НТИ
7. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ
8. Потенциальные риски

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

Задание выдал консультант:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2KM41	Максимова Анастасия Викторовна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2KM41	Максимова Анастасия Викторовна

Институт	Институт природных ресурсов	Кафедра	Химической технологии топлива и химической кибернетики
Уровень образования	магистратура	Направление/специальность	18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<i>Разработка математической модели синтеза из оксида углерода и водорода, продуктами которого являются жидкие углеводороды различного состава.</i> <i>Синтез проводился на каталитической лабораторной установке НИ ТПУ.</i>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Производственная безопасность	1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты; – (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства). 1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).
2. Экологическая безопасность:	– защита селитебной зоны – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	– перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС;

	– разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:	– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.

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

Задание выдал консультант:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ41	Максимова Анастасия Викторовна		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результаты образовательной деятельности
P1	Применять глубокие, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в области энерго- и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии в профессиональной деятельности.
P2	Ставить и решать инновационные задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии с учетом минимизации антропогенного воздействия на окружающую среду.
P3	Разрабатывать новые технологические процессы на основе математического моделирования, проектировать и использовать энерго-и ресурсосберегающее оборудование химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
P4	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области разработки и оптимизации технологических процессов и систем с позиций энерго- и ресурсосбережения.
P5	Внедрять и эксплуатировать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.
P6	Демонстрировать глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов инновационной профессиональной деятельности.
P7	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.
P8	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.
P9	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация 96 страниц, 10 рисунков, 28 таблиц, 34 источника.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, математическое моделирование, кинетика, ультрадисперсный железосодержащий катализатор.

Объектом исследования является кинетическая модель синтеза Фишера–Тропша.

Цель работы – проанализировать механизм синтеза из оксида углерода и водорода, рассчитать термодинамические параметры и сформировать кинетическую модель.

В процессе работы проведены исследования синтеза Фишера–Тропша на ультрадисперсном железосодержащем катализаторе.

В результате экспериментальных исследований получены данные о составе газового и жидкого продуктов синтеза. Отличительной особенностью протекания синтеза на данном катализаторе является высокий выход изоалканов, циклоалканов и аренов. С учётом внутригруппового распределения углеводородов по числу атомов углерода в молекуле сформирована кинетическая модель и проведены исследования по влиянию технологических параметров на продукты синтеза.

В разделе финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение определена ресурсная (ресурсосберегающая), финансовая, бюджетная, социальная и экономическая эффективность исследования.

В разделе социальная ответственность выполнен анализ вредных и опасных факторов, способов защиты людей, разработаны мероприятия в условиях чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 10.0.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	10
1 Обзор литературы	11
1.1 Химизм процесса	11
1.2 Механизм синтеза из СО и Н ₂	14
1.3 Кинетические модели процесса из СО и Н ₂	18
1.4 Технологические основы синтеза Фишера-Тропша	20
1.5 Катализаторы синтеза	25
1.6 Принципы построения математических моделей многокомпонентных химических процессов	28
2 Объект и методы исследования	29
3 Расчёты и аналитика	34
3.1 Получение, обработка и анализ экспериментальных данных	34
3.2 Проведение термодинамических расчётов	37
3.3 Формирование кинетической модели для ультрадисперсного катализатора	41
4 Результаты проведенного исследования	44
5 Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	49
6. Раздел «Социальная ответственность»	70
Заключение	88
Список публикаций студента	90
Список используемых источников	91
Приложение А – Технологическая схема лабораторной установки процесса синтеза оксида углерода и водорода	95
Приложение Б - Кинетические зависимости продуктов синтеза	97
Приложение В - Результаты термодинамических расчётов	100
Приложение Г- Расчёт в среде программирования Gaussian	104
Приложение Ж - Расчет выхода продуктов синтеза Фишера-Тропша на ультрадисперсном железном катализаторе в среде программы Pascal	105
Приложение Е – Английская часть	111

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время, в связи с потребностью поиска альтернативных источников углеводородов для топливной и нефтехимической промышленности, все больше внимания уделяется изучению синтезов на основе оксида углерода и водорода [1].

Существуют большие запасы каменного угля, которые могут быть использованы в качестве источника топлива по мере истощения запасов нефти. Сочетание газификации биомассы и синтеза Фишера-Тропша - это способ производства возобновляемого или «зелёного» автомобильного топлива. При получении топлив с помощью синтезов на основе оксида углерода и водорода уменьшается наносимый вред окружающей среде от работы двигателей.

Также, необходимо отметить, что происходит сжигание сопутствующего газа при добыче или переработке нефти на нефтеперерабатывающих и химических заводах в больших масштабах. Так, Национальное управление океанических и атмосферных исследований США сделали оценки масштабов сжигания газа. По этим оценкам в России сжигается около 50 миллиардов кубометров в год, хотя официальные цифры около 15—20 миллиардов кубических метров в год. В Нигерии сжигается около 23 миллиардов кубических метров [2]. Этот сопутствующий газ мог бы отправиться на нужды производства синтетических жидких углеводородов (моторные топлива, масла, парафины и т.п.) из оксида углерода и водорода, как для потребления на месте (обеспечение топливом и маслами для автотранспорта, дизель - генераторов и т.п.), так и для транспортировки в другие регионы потребления в жидком виде.

Поэтому получение углеводородов топливного назначения из синтез - газа по Фишеру-Тропшу в последнее время вновь привлекает внимание многих исследователей, химических компаний.

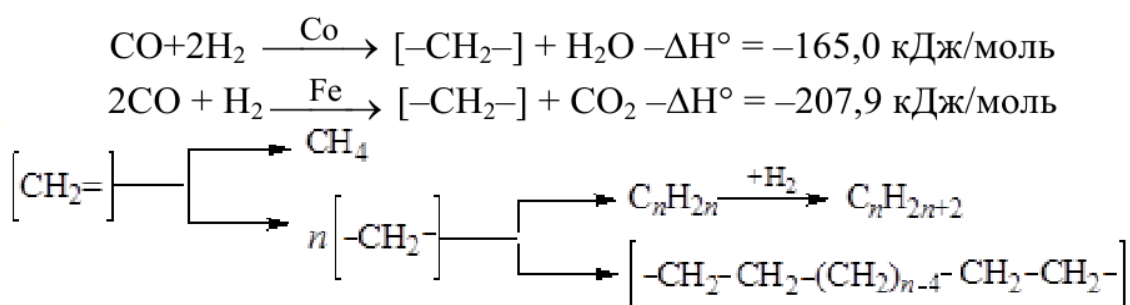
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Химизм процесса

Образование углеводородов из CO и H₂ (синтез-газа) является сложным каталитическим процессом, включающим большое число последовательных и параллельных превращений. Синтез проводят в присутствии катализаторов на основе переходных металлов VIII группы (в основном Fe, Co, Ru, Ni) [4].

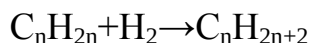
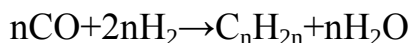
Синтез Фишера-Тропша можно рассматривать как восстановительную олигомеризацию оксида углерода: $n\text{CO} + m\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$. Конечными продуктами в общем случае являются алканы, алкены и кислородсодержащие соединения. При этом образуется сложная смесь продуктов разной молекулярной массы.

Схематически синтез на Co- и Fe-катализаторах представляется следующим образом [6]:

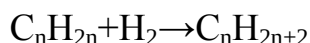
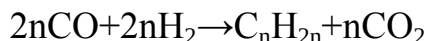


Суммарно процессы синтеза могут быть представлены в виде следующих реакций:

- Для железных катализаторов:

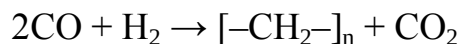


- для кобальтовых и никелевых катализаторов:



Различие стехиометрических уравнений реакции на катализаторах группы кобальта и железа объясняется тем, что на Fe-катализаторе, кроме основной реакции ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow [-\text{CH}_2-]_n + \text{H}_2\text{O}$), идут реакции конверсии CO

водяным паром: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\Delta H = -39,8$ кДж/моль, и суммарный процесс описывается стехиометрическим уравнением:



Стехиометрический выход углеводородов по этой реакции составляет 208,5 г/м³ смеси CO и H₂.

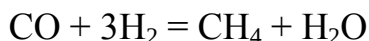
Возможно образование углеводородов и при гидрировании CO₂:



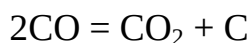
Стехиометрический максимальный выход углеводородов для данной реакции составляет 156,25 г/м³ смеси CO и H₂.

Побочными реакциями синтеза являются:

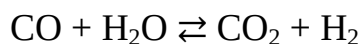
а) гидрирование оксида углерода до метана



б) диспропорционирование CO (реакция Белла-Будуара)



в) равновесие водяного газа



Во всем интервале температур, применяемых для синтеза парафинов из CO+H₂, возможно протекание вторичных процессов: образование низших алкенов и спиртов, гидрирование алкенов, дегидрирование спиртов, частичный гидрокрекинг первичных алканов, перераспределение водорода и др.

Из CO и H₂ термодинамически возможно образование углеводородов любой молекулярной массы, типа и строения, кроме ацетилена [5].

В области температур 50-350 °С наиболее вероятно образование метана. Вероятность образования нормальных алканов уменьшается, а нормальных алкенов возрастает с увеличением длины цепи. Повышение общего давления в системе способствует образованию более тяжелых продуктов, а увеличение парциального давления водорода в синтез - газе благоприятствует образованию алканов. Равновесное соотношение н-алканы/изо-алканы возрастает с увеличением длины цепи образующихся продуктов от 1,1 (для бутанов) до 19,2 (для нонанов) [4].

Синтез Фишера-Тропша является важным промышленным процессом преобразования синтетического газа (H_2/CO) производных от источников углерода например, угля, торфа, биомассы и природного газа в углеводороды насыщенные кислородом. Продуктом синтеза Фишера-Тропша является сложная многокомпонентная смесь линейных и разветвленных углеводородов и кислородсодержащих соединений. Топливо, производимое синтезом, высокого качества и в составе отсутствует сера. Значительный прогресс был сделан в последние два десятилетия в развитии более активных и селективных катализаторов кобальта, железа и многих других эффективных технологий, модернизаций реактора/процесса. Предпочтительным выбором остаётся синтез на базе железного катализатора из-за низкой стоимости катализатора и тенденции обеспечивать высокие выходы олефинов в распределении углеводородов. Но хорошо известно, что низкая избирательность синтеза, агломерация и спекание ограничивают использование железных катализаторов в эксплуатации в больших объемах. Недавние исследования показали важное значение наноразмерных частиц железа для достижения высокой каталитической активности в синтезе Фишера-Тропша [11].

В литературных данных [10] говорится, что первичные спирты и / или альфа-олефины могут быть первичными продуктами синтеза. Некоторые исследователи предложили механизм возможного образования олефинов и кислородсодержащих соединений. До сих пор кислородсодержащие, как полагают большинство людей, образуются как первичные продукты и последовательно преобразуются в углеводороды. В то время как некоторые авторы приняли бы точку, что оксигенаты, в том числе нормальные спирты, образуются с помощью побочных реакций.

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

1.2 Механизм синтеза из CO и H₂

Отсутствие единого мнения о механизме образования углеводородов из CO + H₂ обусловлено прежде всего тем, что синтез углеводородов из CO и H₂ является сложным каталитическим процессом, включающим большое число последовательных и параллельных превращений [4].

1.2.1 Фишером и Тропшем был предложен карбидный механизм предполагающий диссоциацию CO с образованием на поверхности катализатора карбидов металлов и последующих их гидрополимеризацию в углеводородные цепочки [7].

В своей книге Фишер описал работу, которая предшествовала их публикации в научных журналах, где он предложил ряд возможных механизмов. Это были [12]:

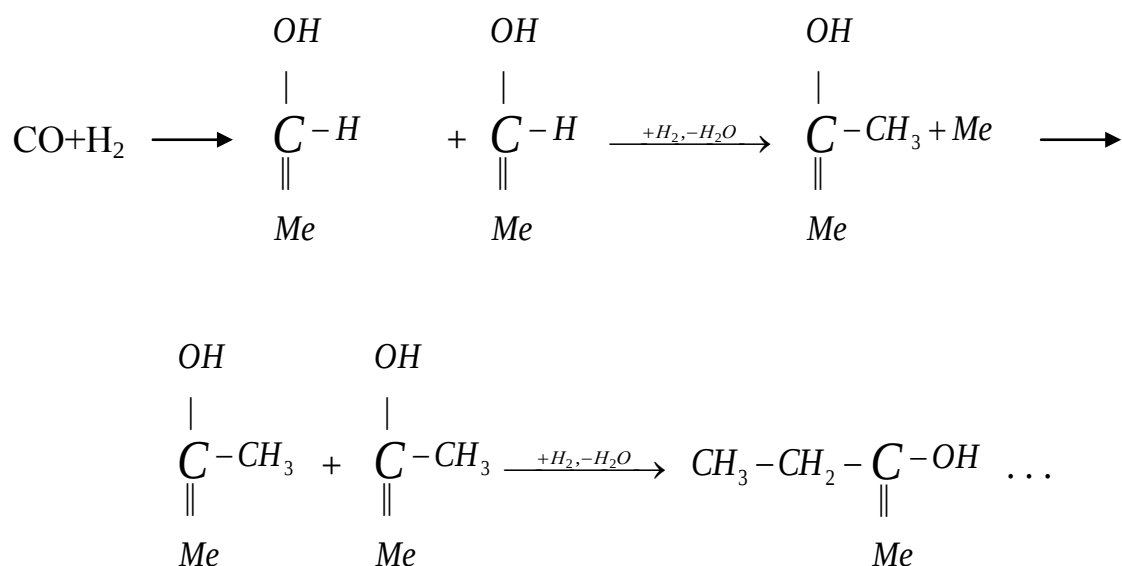
1. Образование формальдегида при контакте с металлическим носителем водорода: $[2C \cdot H_2O = CO_2 + CH_4]$ (1)
2. Модификация реакции (1) – при наличии щёлочи или соли возможны следующие превращения: $[2CH_2O = CH_3OH + CO]$. (2)
3. Синтез путем конденсации альдегидов — высших спиртов. Аналогично альдольной конденсации, как известно, происходит в присутствии щелочи.
4. Синтез высших спиртов путем обезвоживания
 $[C_nH_{2n+1}ONa + C_mH_{2m+1}OH = C_{n+m}H_{2(n+m)+1}OH + NaOH]$.

Фишер не поддерживал карбидный механизм, его поддержка этого механизма пришла только после того, как результаты исследований показали, что углеводороды могут быть доминирующим продуктом. Таким образом, в 1926 г. Фишер и Тропш предложили карбидный механизм с образованием карбидов, которые сформировались из синтез-газа и затем превращались в гидрогенизированные метиленовые группы. Эти метиленовые группы могут полимеризоваться в форме углеводородных цепочек, которые десорбируются от поверхности как насыщенные и ненасыщенные углеводороды.

В конце этого периода более подробный карбидный механизм представили Краксфорд и Ридель. В этом механизме, СО адсорбируется на поверхности и диссоциирует в присутствии водорода, путем формирования воды или СО₂, которые быстро десорбируются и образуется хемосорбированный углерод. Углерод гидрогенизируется с образованием хемосорбированной группы СН₂, которая олигимеризуется для получения более высокомолекулярных углеводородов [12].

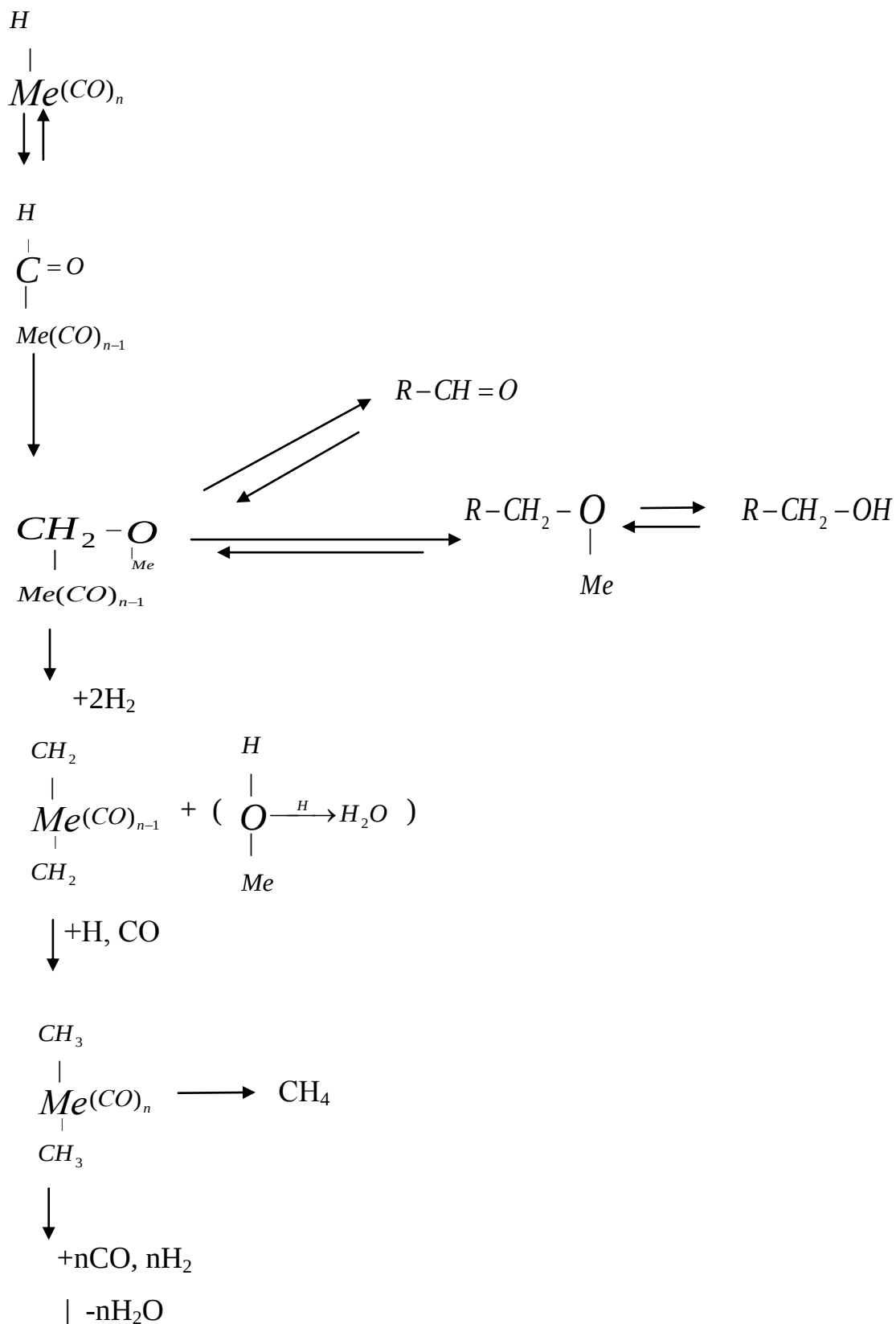
Данный механизм не объясняет образование кислородсодержащих соединений, которые присутствуют в продуктах синтеза на железосодержащем катализаторе.

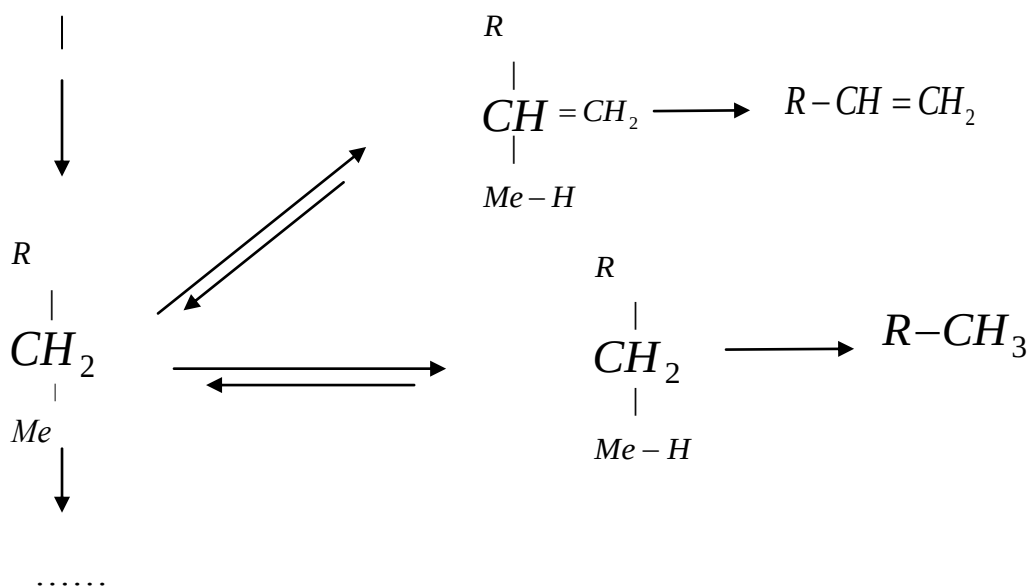
1.2.2 Последовательность реакций по механизму Андерсона-Эммета начинается с образования на поверхности катализатора первичного енольного комплекса СНОН, а затем происходит дальнейшая его поликонденсация [7].



Этому механизму в настоящее время отдаёт предпочтение большинство исследователей. Он позволяет объяснить образование кислородсодержащих соединений. Однако этот механизм довольно часто критикуется. До сих пор не удалось объяснить, почему спирты могут инициировать синтез, но, очевидно, они не способны участвовать в росте цепи за счёт реакции дегидроконденсации [7].

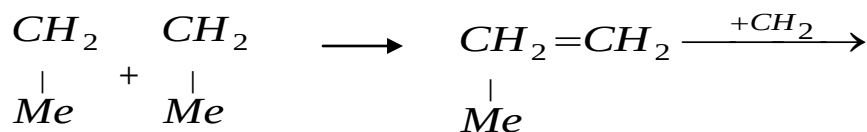
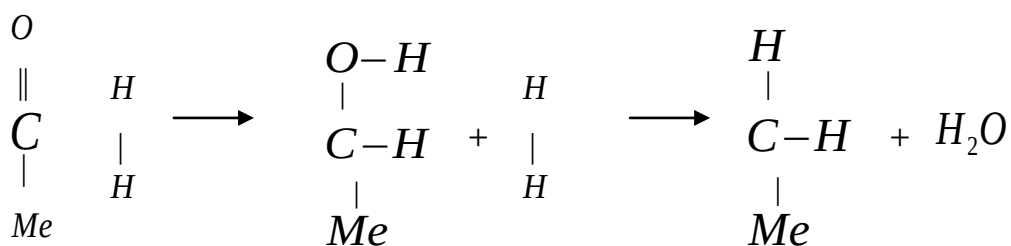
1.2.3 Пихлер и Шульц предложили механизм, по которому синтез инициируется включением CO по месту связи металл-водород и распространяется дальнейшим включением оксида углерода по месту связи металл - алкильная группа.

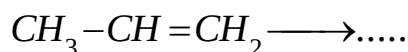




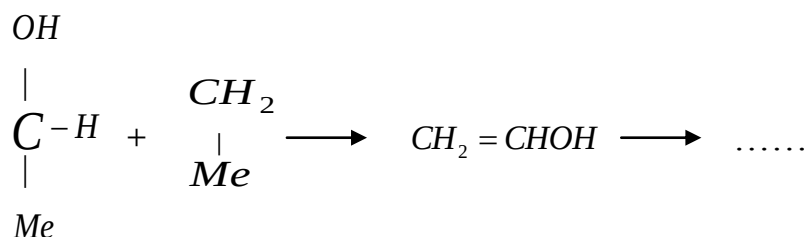
Этот механизм может объяснить почти все имеющиеся экспериментальные данные. Противоречивым моментом здесь является стадия иницирования, т.е. включение СО по месту связи металл – водород является достаточно трудно осуществляемой стадией. Согласно же исследованиям многие факторы обуславливают то, что СО является наиболее вероятным элементом, участвующим в росте цепи и внедрение СО рассматривается как наиболее вероятная стадия роста цепи [7].

1.2.4 В качестве ещё одной возможности роста цепи можно рассмотреть полимеризацию группы CH_2





образование кислородсодержащих соединений



В настоящее время считают, что механизм синтеза органических соединений из CO и H₂ состоит из следующих стадий:

- 1) адсорбция реагентов на поверхности катализатора,
- 2) образование активных частиц,
- 3) рост углеводородной цепи,
- 4) обрыв цепи,
- 5) десорбция продуктов с поверхности катализатора,
- 6) вторичная адсорбция продуктов на поверхности катализатора,
- 7) вторичные, побочные реакции.

1.3 Кинетические модели процессов из CO и H₂

Сложность реакции протекающих в синтезе Фишера-Тропша и большое число факторов, оказывающих на них влияние (давление, температура, состав исходного газа, время контактирования и др.) создают определённые трудности при построении кинетической модели. Составить универсальное макрокинетическое уравнение реакции Фишера-Тропша невозможно. Для каждого типа катализатора и вида процесса имеются свои уравнения, справедливые только для органической области параметров [7].

Для скорости реакции Фишера-Тропша на кобальтовых катализаторах приводится следующее уравнение [7]:

$$r = k \frac{P_{H_2}^2}{P_{CO}} \quad (5)$$

где k – константа скорости суммарной реакции.

Для осажденных железных катализаторов предложено полуэмпирическое уравнение скорости

$$r = k \frac{P_{H_2}^m}{P_{CO}} \cdot \frac{1}{1 + K \left[\frac{P_{CO} + P_{H_2O}}{P_{CO} + P_{H_2}} \right]^n}; \quad (6)$$

$$r = k \frac{P_{H_2}}{P_{CO}} \cdot \frac{1}{1 + K(P_{CO_2} + P_{H_2O})^\alpha}, \quad (7)$$

где k – константа скорости;

K – константа адсорбции;

$P_{CO}, P_{H_2}, P_{CO_2}, P_{H_2O}$ – парциальные давления оксида углерода, водорода, диоксида углерода и воды;

$$m=1 \div 2; n=4 \div 7.$$

Хорошо описывает экспериментальные данные в широком интервале рабочих условий для различных железных катализаторов уравнение, предложенное Андерсоном:

$$r = k \frac{P_{H_2}}{1 + b \frac{P_{H_2O}}{P_{CO}}}, \quad (8)$$

где k – константа скорости;

b – коэффициент адсорбции;

$P_{CO}, P_{H_2}, P_{H_2O}$ – парциальные давления компонентов.

Если учесть, что рост углеводородной цепи и десорбция как насыщенных, так и ненасыщенных углеводородных молекул происходит через стадию образования первичного хемосорбированного комплекса, то кинетические закономерности образования олефинов и парафинов определяются первоначальными стадиями зарождения углеводородной цепи [7].

Поэтому при описании скоростей накопления олефиновых и парафиновых углеводородов в синтезе из CO и H_2 на Fe – катализаторах, было использовано следующее выражение:

$$W_1(n) = \frac{R(n) \cdot C_{CO} \cdot C_{H_2}}{C_{CO} + b \cdot C_{H_2O}} \quad (9)$$

где $W_1(n)$ – скорости реакций образования олефиновых и парафиновых углеводородов соответственно, моль/л·с;

b – адсорбционный коэффициент;

$R(n)$ – константы скорости реакций олефиновых и парафиновых углеводородов, с⁻¹;

C_{CO} , C_{H_2} , C_{H_2O} – концентрации окиси углерода, водорода, воды соответственно, моль/л.

Для реакции гидрирования олефиновых углеводородов было получено следующее кинетического выражение:

$$W_2(n) = \frac{R(n) \cdot C_{C_nH_{2n}} \cdot C_{H_2}}{C_{CO} + b \cdot C_{H_2O}} \quad (10)$$

где $W_2(n)$ – скорость реакции гидрирования олефиновых углеводородов, моль/л·с;

b – адсорбционный коэффициент;

$R(n)$ – константа скорости реакции, с⁻¹;

$C_{C_nH_{2n}}$, C_{H_2} , C_{CO} , C_{H_2O} – концентрации алкенов, окиси углерода, водорода, воды соответственно, моль/л.

Для описания реакции конверсии, которая протекает на окисленных центрах катализатора и играет значительную роль в синтезе, было принято известное уравнение Темкина – Кульковой:

$$W_3 = \frac{R \cdot C_{CO} \cdot C_{H_2O} - Kp^{-1} C_{H_2} \cdot C_{CO_2}}{A \cdot C_{H_2O} \cdot C_{CO_2}} \quad (11)$$

где W_3 – скорость реакции конверсии, моль/л·с;

A – адсорбционный коэффициент;

R – константа скорости реакции, с⁻¹;

Kp^{-1} – константа равновесия;

C_{CO_2} , C_{H_2} , C_{CO} , C_{H_2O} – концентрации двуокиси углерода, водорода, окиси углерода, воды соответственно, моль/л.

В приведенных уравнениях $W_1(n)$, $W_2(n)$, W_3 - скорости образования алканов, гидрирования алкенов и реакции конверсии соответственно, A , b – адсорбционные коэффициенты.

1.4 Технологические основы синтеза Фишера-Тропша

Существует три разновидности осуществления процесса Фишера — Тропша:

- с неподвижным слоем катализатора (процесс фирмы «ARGE»);
- с псевдоожиженным или псевдотранспортным слоем частиц катализатора (процесс фирмы «Kellog-Synthol»);
- со стационарным суспендированным в высококипящих продуктах катализатором (процесс фирм «Research Inc.» и «Standard Oil»).

Синтез углеводородов с неподвижным слоем катализатора осуществляется в трубчатых реакторах. Катализатор помещается в трубки с внутренним диаметром 50 мм и длиной 12 м. В каждом реакторе содержится ~2000 таких трубок. В процессе используется 8 реакторов, 5 из которых работают при температуре 220–225 °С, а остальные — при 320 °С. В системе поддерживается давление 1,7–2,5 МПа.

Недостатками процесса Фишера — Тропша с неподвижным слоем катализатора являются:

- низкая теплоотдача в слое катализатора;
- трудности с регулированием температуры; требуется организация большого рецикла газового потока;
- забивка трубок углеродистыми соединениями или воскообразными продуктами.

Реактор с неподвижным слоем катализатора приведен на рис. 3, упрощенная схема потоков работы реактора с пневмотранспортным слоем катализатора — на рис. 4.

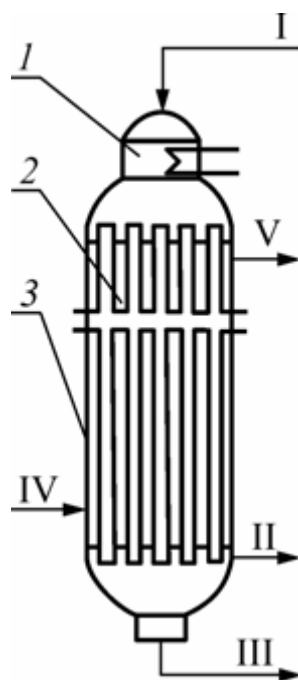


Рисунок 1 - Реактор с неподвижным слоем катализатора:

где 1— паровой подогреватель; 2— трубчатый пучок с катализатором; 3 — корпус реактора; I — синтез-газ; II — продукты синтеза на охлаждение и конденсацию; III — твердый парафин; IV — пар; V — отработанный пар

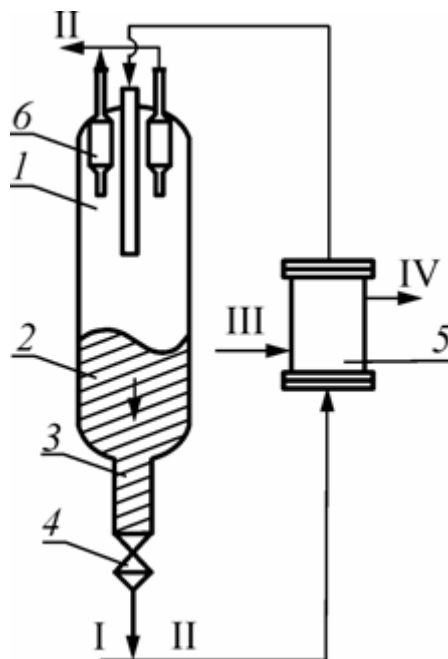


Рисунок 2 - Реактор с псевдоожиженным слоем:

где 1- реактор; 2 - катализатор; 3 - стояк; 4 - золотник; 5 - теплообменник; 6 - батареи циклонов; I - синтез-газ свежий и рециркулирующий; II — газообразные продукты синтеза на охлаждение и конденсацию; III — вода; IV — пар.

При протекании процесса в реакторе с псевдооживленным слоем частицы катализатора находятся в потоке синтез-газа в подвижном состоянии. Вследствие высокой скорости теплообмена в этих реакторах достигается хороший контроль температуры. Катализатор непрерывно регенерируется путем вывода его части и подпитки реактора свежим.

Свежий и циркуляционный синтез-газ подаются в нижнюю часть реактора 1 при давлении 2,2 МПа. Мелкозернистый горячий катализатор вытекает из стояка 3 через золотник 4 и попадает в газовый поток. Псевдооживленная газокатализаторная смесь в теплообменнике 5 отдает тепло и поступает в реакционную зону реактора. Вверху реактора вмонтированы две батареи 6 циклонов, через которые отводятся продукты синтеза.

В реакторах с суспендированным слоем катализатора синтез-газ барботирует через суспензию мелко измельченного катализатора (< 50 мкм). Регулирование температуры процесса осуществляется с помощью наружных теплообменников. Обычно в качестве жидкой среды используют высококипящие продукты, нелетучие в условиях синтеза. Поскольку в данном процессе отложения углерода на поверхности катализатора заметно не изменяют его активность, процесс можно осуществлять при более высоких температурах по сравнению с синтезом с псевдооживленным слоем. Это обстоятельство обеспечивает более высокую производительность процесса. В синтезе с суспендированным катализатором достигается повышенная конверсия газа и хороший контроль за температурой.

Реакционное устройство процесса Фишера - Тропша с суспендированным катализатором по конструктивному оформлению аналогично реактору с псевдооживленным слоем. Отличие заключается лишь в том, что в верхней части реактора отсутствуют батареи циклонов. Однако активность суспендированного катализатора ниже, чем катализаторов в процессах Фишера - Тропша с псевдооживленным и неподвижным слоями. Это объясняется пониженной скоростью переноса реагентов из газовой фазы к активным центрам находящегося в жидкой фазе катализатора.

Сопоставление трех разновидностей процесса Фишера — Тропша показывает, что для получения твердых парафинов более пригоден вариант процесса с псевдоожиженным слоем катализатора. Процессы с неподвижным и с суспендированным слоями катализатора обеспечивают получение более легких продуктов.

В 1936–1942 гг. в Германии, Японии и Франции было построено более 15 заводов по производству моторных топлив по процессу Фишера - Тропша, на которых использовался кобальт-торий-магниевый катализатор. Образующийся продукт содержал бензин (46 %), дизельное топливо (23 %), машинное масло (3 %), твердые парафины (28 %). К концу 1940-х гг. многие из этих заводов были закрыты.

Результатом исследований, выполненных в США, Англии, ФРГ, СССР, Польше и Индии, явилось строительство новых современных заводов процесса Фишера - Тропша в США и ЮАР с использованием железных катализаторов.

Наибольшее промышленное внедрение процесс Фишера - Тропша получил в ЮАР. Это объясняется наличием в ЮАР богатых запасов дешевого каменного угля и стремлением к независимости от экспорта нефти.

В настоящее время в ЮАР действуют три установки по производству моторных топлив на базе процесса Фишера - Тропша: «Sasol I» (с 1980 г.), «Sasol II» (с 1981 г.), «Sasol III» (с 1984 г.). Производственные мощности установок по выпуску синтетических углеводородов достигают ~4,5 млн. тонн в год и постоянно наращиваются. Примерно 40 % моторных топлив, потребляемых в ЮАР, производятся методом Фишера - Тропша. Выход целевых продуктов составляет 185–190 грамм на 1 м³ синтез-газа, т. е. более 90 % от теоретического.

Состав целевых продуктов в промышленных процессах с железным катализатором, получаемых на предприятиях «Sasol», приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристика различных процессов по методу Фишера –
Тропша

Параметры процесса	«ARGE»	«Kellogg-Synthol»
Температура, °C	220–240	320–330
Давление, МПа	2,6	2,2
Отношение $H_2:CO$ (мольное)	1,7:1	3:1
Состав продуктов, масс. %:		
C_1	7,8	13,1
C_2	3,2	10,2
C_3	6,1	16,2
C_4	4,9	13,2
C_5-C_{11}	24,8	33,4
$C_{12}-C_{20}$	14,7	5,1
C_{20+}	36,2	-
О-содержащие продукты	2,3	8,8

При каталитическом гидрировании оксида углерода образуются как насыщенные, так и ненасыщенные углеводороды, преимущественно с прямой цепью. Продукты изостроения получают в небольших количествах. У олефинов двойная связь находится в основном в α -положении.

Из продуктов синтеза производят, масс. %:

Низшие углеводороды (C_3-C_4)	5,6
Бензин (C_5-C_{12})	5,6
Дизельное топливо	16,5
Сырой парафин (воскообразные масла)	10,3
Мягкий парафин ($T_{\text{плав}} = 57,60\text{ }^{\circ}\text{C}$)	11,8
Жесткий парафин ($T_{\text{плав}} = 95,97\text{ }^{\circ}\text{C}$)	18,0
Спирты и кетоны	4,3
Органические кислоты	Следы

В последние годы интерес к синтетическому топливу, получаемому методом Фишера - Тропша, во многих странах мира заметно возобновился.

1.5 Катализаторы синтеза

Состав продуктов синтеза углеводородов из CO и H_2 определяется природой катализатора.

Катализаторами служат металлы VIII группы: наиболее активен Ru, затем Co, Fe, Ni. В промышленности нашли применение только Fe и Co. На никелевых катализаторах при атмосферном давлении образуется в основном метан ($n=1$), при повышении же давления никель образует летучий карбонил и вымывается из реактора [8].

На железных катализаторах при давлении 25-30 атм и температуре 230-240 °С образуются в основном олефины. На рутениевых катализаторах, активных при высоких давлениях (100-1000 атм) и температуре 120-130 °С, синтезируется полиметилен с молекулярной массой до 100000. Наиболее перспективными катализаторами синтеза углеводородов из оксида углерода и водорода считаются кобальтовые системы, которые при давлении 1-30 атм и температуре 120-130 °С позволяют селективно получать линейные алканы: $n\text{CO} + (2n + 1)\text{H}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$. Максимальный выход жидких углеводородов составляет 208,5 г из 1 нм³ смеси CO + 2H₂ [4].

Реальный состав продуктов синтеза углеводородов из CO и H₂ существенно отличается от равновесного. В большинстве случаев распределение продуктов по молекулярной массе в стационарных условиях описывается формулой [8]:

$$p(n) = n(1-\alpha)^2\alpha^{n-1}, \quad (12)$$

где $p(n)$ — массовая доля углеводорода с углеродным номером n ,

$$\alpha = k_1/(k_1+k_2), \quad (13)$$

k_1 , k_2 — константы скорости роста и обрыва цепи, соответственно. Это распределение Андерсона-Шульца-Флори [5]. Метан ($n=1$) всегда присутствует в большем количестве, чем предписывается распределением Андерсона-Шульца-Флори, поскольку образуется независимо по реакции прямого гидрирования. Величина α снижается с ростом температуры и, как правило, возрастает с ростом давления. Если в реакции образуются продукты разных гомологических рядов (парафины, олефины, спирты), то распределение для каждого из них может иметь свою величину α .

Распределение Андерсона-Шульца-Флори накладывает ограничения на максимальную селективность по любому углеводороду или узкой фракции.

Таблица 2 - Синтезы на основе оксида углерода и водорода [8]

Процесс	Катализатор	Промотор	Температура, °C	Давление, МПа	Продукт
Синтез метана	Ni	ThO ₂ ил и MgO	250-500	0,1	Метан
Синтез высших углеводородов	Co, Ni	ThO ₂ , MgO, ZrO ₂	150-200	0,1-1	Смесь парафинов и олефинов C1-C100
Синтез высших углеводородов и кислородсодержащих соединений	Fe	Cu, NaOH (KOH), Al ₂ O ₃ , SiO ₂	200-230	0,1-3	Преимущественно парафины и олефины в смеси с кислородсодержащими соединениями
Синтез парафинов	Co	TiO ₂ , ZrO ₂ , ThO ₂ , MgO	190-200	1	Преимущественно твердые парафины с температурой плавления 70-98°C
	Ru	MgO	180-200	10-100	Высокомолекулярные парафины
Изосинтез	ZrO ₂ , ThO ₂ , Al ₂ O ₃	K ₂ CO ₃	400-450	10	Парафины и олефины преимущественно изостроения
	ThO ₂	-	350-500	10-100	Изопарафины и ароматические углеводороды
Синтез метанола	ZnO, Cr ₂ O ₃ , CuO	-	200-400	5-30	Метанол
Синтез высших спиртов	Fe, Fe-Cr, Zn-Cr	Al ₂ O ₃ , NaOH	180-220, 380-490	1-3, 15- 25	Метанол и высшие спирты

1.6 Принципы построения математических моделей многокомпонентных химических процессов

Процесс синтеза из оксида углерода и водорода, характеризуется большим числом взаимных превращений и одновременно протекающих реакций. Математическое моделирование такого процесса представляет значительные трудности, связанные с многокомпонентностью и не изученностью детального механизма.

Этапы построения кинетической модели:

1. Выдвижение гипотез о вероятных механизмах изучаемых реакций;
2. Постановка начальной серии экспериментов для выяснения основных кинетических закономерностей;
3. Расчёт значений кинетических констант при заданной форме кинетического уравнения, проведение термодинамических расчётов для оценки возможности протекания химических реакций;
4. Агрегирование компонентов и реакций по признаку близкой реакционной способности. Формирование схемы превращений веществ в химическом реакторе;
5. Вывод об адекватности математической модели реальному процессу.

Математическое описание должно адекватно и полно отражать компонентный состав смеси и каталитический характер превращения углеводородов, идущего на катализаторе. При ограниченном наборе экспериментальной информации требование покомпонентной детализации при математическом описании кинетики реакций сложных углеводородных смесей невозможно. Попытки упростить математическое описание сложных смесей путем агрегирования компонентов приводят к потере информации, снижают его эффективность. Основная трудность математического моделирования химико-технологических процессов заключается в необходимости формализации их сущности и обосновании требуемого уровня детализации.

Необходимы подходы, которые могли бы привести к сокращению размерности описания такого процесса, но при этом не были бы потеряны особенности его детального механизма, гарантирующие надежное прогнозирование течения процесса.

2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводились на лабораторной каталитической установке для исследования процессов в условиях повышенных давлений, разработанной институтом катализа им. Г. К. Бореского. Технологическая схема установки и спецификация приборов и оборудования представлена в Приложении А. Упрощенная схема изображена на рис. 3.

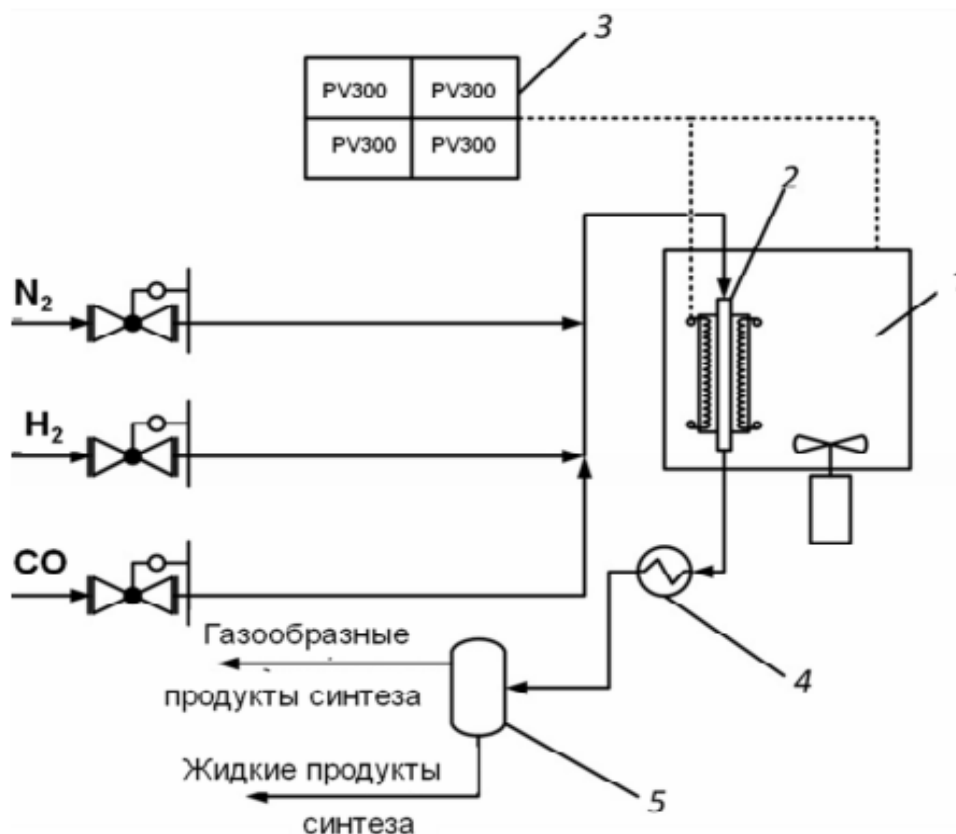


Рисунок 3 - Схема лабораторной каталитической установки, где
1 – термошкаф; 2 – реактор; 3 – микропроцессорный регулятор температуры; 4 – продуктовый холодильник; 5 – продуктовый сепаратор [10].

Исходные газы, предварительно смешиваясь, подаются в расположенный в термошкафу 1 реактор 2 трубчатого типа объемом 12 см³. Температура рубашки реактора, воздуха в термошкафе 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.

Азот (аргон) в реакторной системе необходим для продувки системы, разбавления реакционной смеси и проведения теста на герметичность. Подается азот (аргон) из баллона и при помощи ручки регулятора давления РПС.1 выставляется необходимое давление, которое контролируется по манометрам, установленными в корпусе регулятора и, далее, через вентиль ВЗ.3 («Опрессовка N₂») подается в реакторную систему.

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

Ультрадисперсный катализатор, на котором были получены экспериментальные данные синтеза, был получен в Институте физики высоких технологий Томского политехнического университета, на основе электровзрывных порошков, которые получили методом электрического взрыва проводников (ЭВП) [10].

Метод ЭВП – это явление взрывообразного разрушения металлического проводника при прохождении через него импульса тока большой плотности (более 10^4 – 10^6 А/мм²), обычно получаемого при разряде батареи конденсаторов. 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.

Для приготовления ультрадисперсного порошка (УДП) использовалась стальная проволока (ГОСТ 2246–70) марки Св–08А (табл. 3) [10].

Таблица 3 – Химический состав проволоки (%масс.)

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

Порошки представляют собой агрегированные полидисперсные системы, в которых могут присутствовать рентгенаморфные фазы до 30 %. Для исследования на лабораторной каталитической установке ультрадисперсный порошок подвергался таблетированию. В качестве связующего вещества использовался поливиниловый спирт с концентрацией 8 % масс. Ультрадисперсный порошок обрабатывался раствором связующего вещества, затем подвергался прессованию под давлением 25 МПа, с временем выдержки 30 с. Полученные брикеты высушивались при комнатной температуре в течение суток.

Ультрадисперсный катализатор при прочих равных условиях является доступным и способен селективно синтезировать олефины.

Для испытания на каталитической установке использовалась фракция катализатора 5,3 см³ (8,47 г), размер зерна катализатора 0,5-1 мм. Технология получения порошков обеспечивает присутствие в частицах в основном α -Fe и γ -Fe, около 10 мас.% – FeO, и не более 5 мас.% Fe₃O₄. Выбор железа обусловлен тем, что, при прочих равных условиях, катализаторы на основе железа являются более предпочтительными с экономической точки зрения (по сравнению с кобальтом и никелем) [10].

Анализ продуктов синтеза осуществлялся на газовом хроматографе «Хроматэк - Кристалл 5000.1» (рис 6) и на хромато- масс- спектрометре «Кристалл 5000» с масс спектрометрическим детектором хроматэк (рис. 7)



Рисунок 4 – Газовый хроматограф «Хроматэк - Кристалл 5000.1».

Особенности газового хроматографа [11]:

- Электронное регулирование расхода и давления газов;
- Объемный термостат, достаточный для размещения любых колонок;
- Свободный доступ к устройствам при техническом обслуживании;
- Простота в ежедневной работе и широкие возможности модернизации;
- Особенностью "Кристалл 5000.1" является встроенная полнофункциональная клавиатура с четырехстрочным дисплеем, обеспечивающая контроль всех параметров хроматографа;
- Прибор управляется как с клавиатуры, так и с персонального компьютера.



Рисунок 5 – Хромато - масс- спектрометр «Кристалл 5000» с масс спек-
трометрическим детектором хроматэк.

Особенности хромато – масс – спектрометра [12]:

- Источник ионов - из инертного металла с минимальной адсорбцией;
- Двойной катод - с программным переключением;
- Квадруполь - из высококачественного металла с бесконечным сроком службы;
- Высочайшая чувствительность.

3 РАСЧЁТЫ И АНАЛИТИКА

Сложность реакций протекающих в синтезе Фишера-Тропша и большое число факторов, оказывающих на них влияние (давление, температура, состав исходного газа, время контактирования и др.) создают определённые трудности при построении кинетической модели. Составить универсальное макрокинетическое уравнение реакции Фишера-Тропша невозможно. Для каждого типа катализатора и вида процесса имеются свои уравнения, справедливые только для органической области параметров. Для процесса синтеза из оксида углерода и водорода характерно большое количество одновременно протекающих реакций и взаимных превращений. В результате математическое моделирование такого процесса сопряжено со значительными трудностями, связанными с многокомпонентностью и не изученностью детального механизма.

Так как продукты синтеза это многокомпонентная смесь органических соединений, то для сокращения размерности кинетической модели было проведено агрегирование компонентов жидких продуктов по числу атомов углерода в молекуле в гомологических рядах: алканов, изо-алканов, алкенов, циклоалканов и аренов. Газообразные компоненты рассмотрены как индивидуальные вещества.

3.1 Получение, обработка и анализ экспериментальных данных

Целью математического моделирования реальных химико-технологических процессов является изучение свойств процесса при варьировании рабочих условий, прогнозирование ещё не реализованных рабочих режимов, расчёт и подбор оптимальных условий работы реактора.

Исследование процесса синтеза из СО и Н₂ на математической модели, адекватно описывающей реальный процесс, позволяет подобрать оптимальные режимы работы промышленных установок, оперативно изучить поведение процесса при изменениях технологических параметров.

Исследование процесса синтеза из оксида углерода и водорода проводилось на лабораторной каталитической установке (рис. 3) при варьировании

температуры и расхода исходной смеси газов. По полученным данным построены кинетические кривые, которые представлены в Приложении Б.

При анализе результатов было выявлено, что с увеличением температуры увеличивается выход аренов, изоалканов, в то время как выход алкенов и циклоалканов снижается. Также растет и степень превращения по монооксиду углерода.

Было проведено исследование при времени проведения процесса в течении 94 часов при следующих условиях (табл. 4):

Таблица 4 – Условия проведения исследования

Параметры	Единицы измерения	Значения
Соотношение H_2 : CO	-	2:1
Давление в реакторе	МПа	1,17
Давление в сепараторе	МПа	1,07
Температура в реакторе	°C	266
Температура в слое катализатора	°C	283
Температура в термошкафу	°C	100
Расход сырья	мл/мин	300
Объем катализатора	см ³	8,3
Масса катализатора	гр	12,09

Результаты экспериментальных исследований представлены в таблицах 5-6.

Таблица 5 – Состав газообразных продуктов

Наименование компонента	Концентрация, % масс
CH ₄	25,31
CO ₂	41,29
O ₂	0,08
CO	7,83
H ₂	7,37
C ₂ H ₆	0,68
C ₃ H ₈	7,28

i-C ₄ H ₁₀	0,30
C ₄ H ₁₀	2,30
neo-C ₅ H ₁₂	0,43
i-C ₅ H ₁₂	0,31
C ₅ H ₁₂	1,44
C ₆ H ₁₄	0,66

Материальный баланс представлен в табл. 6.

Таблица 6 – Материальный баланс процесса

№	Наименование компонента	% масс.	% объем.
1	Метан	25,4	26,2
2	Диоксид углерода	41,3	12,7
3	Окись углерода	5,4	3,9
4	Водород	3,4	52,7
5	Этан	0,6	0,3
6	Пропан	6,2	2,3
7	Изопропан	0,2	0,1
8	Бутан	2,2	0,6
9	Алканы	8,8	0,5
10	Изоалканы	2,9	0,2
11	Алкены	1,7	0,1
12	Циклоалканы	0,5	0,1
13	Арены	1,5	0,2

Распределение компонентов жидкого продукта синтеза по числу атомов углерода в молекуле представлено на рис. 6, на котором показано, что в продуктах синтеза значительно преобладают алканы нормального строения. Выход углеводородов уменьшается в ряду: изоалканы, алкены, арены, циклоалканы. Максимальный выход продуктов синтеза приходится на углеводороды с числом атомов углерода в молекуле 7-10.

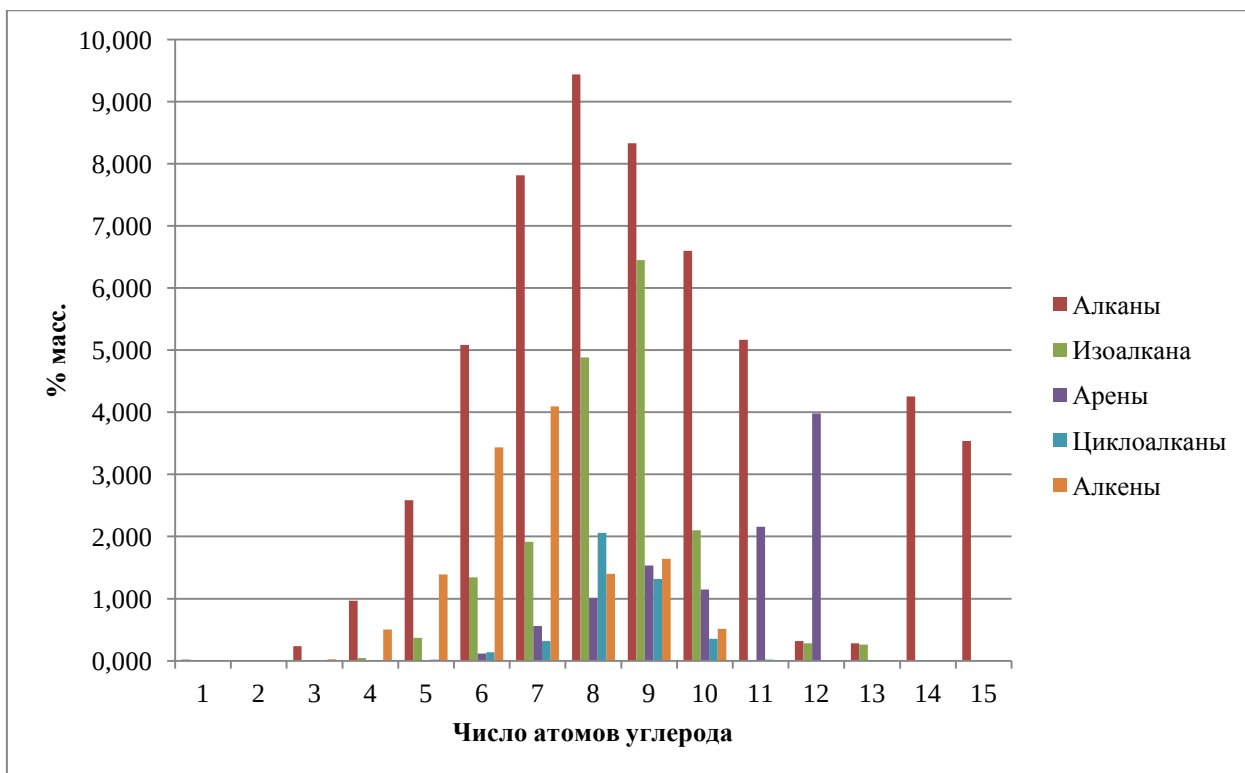


Рисунок 6 – Распределение углеводородов по числу атомов углерода в молекуле продуктов синтеза

Таким образом, анализ полученных результатов показал, что на данном катализаторе состав жидких продуктов сильно отличается по сравнению с ранее применяемыми катализаторами высоким содержанием изоалканов, циклоалканов и аренов.

3.2 Проведение термодинамических расчётов

С использованием литературных данных [16, 17] и с применением программных продуктов HyperChem, ChemCraft, Gaussian были проведены термодинамические расчёты. Результаты расчётов представлены в Приложении В. Расчёт в программной среде «Gaussian» представлен в Приложении Г.

По полученным данным энергии Гиббса реакций (табл. 4-5) имеют отрицательные значения, следовательно, протекание реакций образования углеводородов из оксида углерода и водорода является возможным.

$$\Delta G = -RT \cdot \ln(K_p), \quad (14)$$

где ΔG – энергия Гиббса реакции, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,3144598 Дж/(моль·К);

T – температура, K;

K_p – константа равновесия.

Из уравнения (14) получено выражение для расчёта константы равновесия:

$$\ln(K_p) = -\Delta G / RT \quad (15)$$

По выражению (15) рассчитали $\ln(K_p)$ и константу равновесия K_p (Приложение В). Расчёт проводился при T=543 K.

Полученные значения констант равновесия больше единицы, из этого следует, что в синтезе преобладают необратимые реакции.

Таблица 7 - Значения Энергии Гиббса реакций, кДж/моль

Число атомов углерода в молекуле	Значения энергии Гиббса реакций, кДж/моль		
	Алканы	Изоалканы	Алкены
1	х	х	х
2	х	х	х
3	пропан -121,67	х	пропен -65,17
4	бутан -147,19	i-бутан -141,47	t-бутен-2 -92,63
5	пентан -169,87	i-пентан -159,17	t-пентен-2 -116,88
6	гексан -193,37	2-метилпентан -187,84 3-метилпентан -184,59	с-гексен-3 -133,43
7	гептан -216,75	2-метилгексан -209,63 3-метилгексан -209,31	с-гептен-3 -152,59
8	октан -239,78	2-метилгептан -229,21 3-метилгептан -224,74 4-метилгептан -229,88 4-метилоктан -252,36	t-октен-2 -174,26
9	нонан -262,86	2-метилоктан -252,28 3-метилоктан -252,36	t-нонен-3 -196,17 t-нонен-2 -195,91
10	декан -285,94	3-метилнонан -273,96	O-с10-2 -217,60 декен-7 -215,10
11	додекан -309,04	х х	O-11 -239,26
12	ундекан -332,07	I-с12 -315,15	х х х
13	тридекан -355,17	I-с13 -336,84	х
14	тетрадекан -378,25	х	х
15	пентадекан -401,35	х	х

Таблица 8 - Значения Энергии Гиббса реакций, кДж/моль

Число атомов углерода в молекуле	Значения энергии Гиббса реакций, кДж/моль		
	Ароматические		Нафтенy
5	x		циклопентан -81,67
6	бензол	-162,00	метилциклопентан -127,84
			циклогексан -129,93
7	толуол	-202,83	этилциклопентан -176,38
8	о-ксилол	-192,47	1-этил-2-метилциклопентан -205,94
			1,3-диметилциклогексан -159,94
			1,4-диметилциклогексан -174,91
			этилциклогексан -159,91
9	i-пропилбензол	-263,44	n-бутилциклопентан -255,79
	1,3,5-триметилбензол	-235,44	1-метил-4t-этилциклогексан -191,94
10	1,2,4,5-тетраметилбензол	-237,05	N-c10-1 -217,91
	нафталин	-285,78	
11	1-метил-3-n-бутилбензол	-293,62	N-c11-1 -244,87
	A-c11	-315,01	
12	1-бутил-3,5-диметилбензол	-337,79	x
	1,3-ди-n-пропилбензол	-388,49	x
	1,6-диметилнафталин	-337,79	x

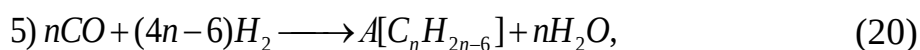
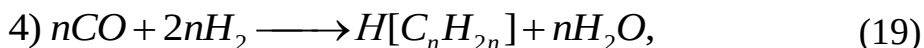
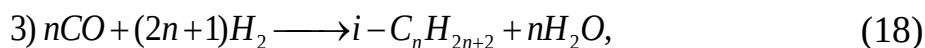
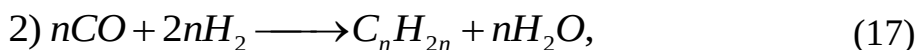
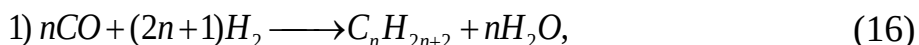
Полученные термодинамические результаты (табл. 7-8), Приложение В), показали, что возможно образование углеводородов из оксида углерода и водорода и рассмотренные химические реакции являются необратимыми.

3.3 Формирование кинетической модели для ультрадисперсного катализатора

Взаимодействие хемосорбированного оксида углерода с водородом приводит к образованию первичных хемосорбированных комплексов оксиметиленового типа, появление которых даёт начало быстрому росту углеводородной цепи и наличию в продуктах углеводородов с различным числом атомов углерода в молекуле. Было показано [3], что процесс образования первичных хемосорбированных комплексов при взаимодействии оксида углерода и водорода является медленной стадией и лимитирует процесс в целом, а дальнейший рост цепи протекает быстро и не оказывает существенного влияния на кинетические закономерности синтеза углеводородов.

Анализ механизма процесса позволяет сделать вывод о том, что в синтезе из CO и H₂ рост углеводородной цепи может осуществляться путём образования насыщенных и ненасыщенных поверхностных соединений.

На основании анализа механизма синтеза Фишера-Тропша, полученных экспериментальных данных и термодинамических расчётов составили совокупность брутто-реакций процесса:



где 16-21 реакции протекающие с образованием соответственно алканов, олефинов, изоалканов, нафтенных и ароматических соединений, а 6 реакция – реакция конверсии.

Таким образом, математическую модель кинетики процесса можно представить в следующем виде:

$$\frac{dC_{CO}}{d\tau} = -\sum_{n=1}^{15} nW_1(n) - \sum_{n=4}^{13} nW_2(n) - \sum_{n=3}^{10} nW_3(n) - \sum_{n=5}^{11} nW_4(n) - \sum_{n=6}^{12} nW_5 - W_6, \quad (22)$$

$$\frac{dC_{H_2}}{d\tau} = -\sum_{n=1}^{15} (2n+1)W_1(n) - \sum_{n=4}^{13} 2nW_2(n) - \sum_{n=3}^{10} (2n+1)W_3(n) - \sum_{n=5}^{11} 2nW_4(n) - \sum_{m=6}^{12} (4m-6)W_5 + W_6, \quad (23)$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{d\tau} = \sum_{n=1}^{15} nW_1(n) + \sum_{n=4}^{13} nW_2(n) + \sum_{n=3}^{10} nW_3(n) + \sum_{n=5}^{11} nW_4(n) + \sum_{n=6}^{12} nW_5(n) - W_6, \quad (24)$$

$$\frac{dC_{C_nH_{2n+2}}}{d\tau} = W_1(n), \quad (25)$$

$$\frac{dC_{C_nH_{2n}}}{d\tau} = W_2(n), \quad (26)$$

$$\frac{dC_{i-C_nH_{2n+2}}}{d\tau} = W_3(n), \quad (27)$$

$$\frac{dC_{H[C_nH_{2n}]}}{d\tau} = W_4(n), \quad (28)$$

$$\frac{dC_{A[C_nH_{2n-6}]}}{d\tau} = W_5(n), \quad (29)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{d\tau} = W_6, \quad (30)$$

где $C_{C_nH_{2n+2}}$, $C_{C_nH_{2n}}$, $i-C_{C_nH_{2n+2}}$, $C_{H[C_nH_{2n}]}$, $C_{A[C_nH_{2n-6}]}$ – распределения концентраций парафиновых, олефиновых, изо-парафиновых, нафтенных и ароматических углеводородов;

$W_1(n)$, $W_2(n)$, $W_3(n)$, $W_4(n)$, $W_5(n)$ – скорости образования компонентов, объединенных по числу атомов углерода в молекуле: алканов, алкенов, изо-алканов, нафтенных и ароматических углеводородов соответственно;

W_6 – скорость реакции конверсии;

n – число атомов углерода в молекуле;

τ – время контакта.

Выражением для скорости образования алканов, алкенов, изо-алканов, нафтенов и аренов принято уравнение Андерсона:

$$W_i(N) = \frac{k_i(N) \cdot C_{H_2}}{1 + \frac{b \cdot C_{H_2O}}{C_{CO}}}, \quad (31)$$

где i – номер скорости реакции образования алканов, алкенов, изо-алканов, нафтенов и аренов.

Реакция конверсии описывается уравнением Тёмкина-Кульковой [3]:

$$W_6 = k_3 \cdot \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{A \cdot C_{H_2O} + C_{CO_2}}, \quad (32)$$

где C_{CO} , C_{H_2} , C_{H_2O} , C_{CO_2} – концентрации оксида углерода, водорода, воды и диоксида углерода.

4 РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для расчета по математической модели кинетики синтеза Фишера-Тропша на ультрадисперсном железосодержащем катализаторе была разработана программа расчёта на языке Pascal, которая представлена в Приложение Ж. В качестве исходных значений кинетических параметров для расчёта распределений углеводородов (алканов, алкенов) по числу атомов углерода в молекуле были использованы данные полученные ранее в Томском политехническом университете на кафедре ХТТ для модифицированного железного катализатора [3].

С использованием полученных экспериментальных данных методом прямого поиска были оценены значения кинетических параметров образования углеводородов следующих гомологических рядов: алканов, изоалканов, алкенов, аренов, циклоалканов. Значения кинетических констант приведены в таблице 6.

Таблица 9 - Константы скоростей химических реакций (при температуре проведения синтеза $T=543\text{ K}$)

Число атомов углерода в молекуле	Константы скорости реакций образования углеводородов, с^{-1}				
	Алканы	Изоалканы	Алкены	Циклоалканы	Арены
1	3,638				
2	1,972				
3	2,025		1,645		
4	1,846	0,197	0,563		
5	0,847	0,290	0,083	0,055	
6	2,574	0,883	0,252	0,167	0,530
7	2,836	1,154	0,330	0,218	0,692
8	2,616	0,554	0,158	0,105	0,332
9	2,097	0,033	0,010	0,006	0,020
10	0,090	0,031	0,009	0,006	0,018
11	0,178			0,012	0,037
12	0,157	0,054			0,032
13	0,122	0,042			
14	0,108				
15	0,126				

Сравнение расчётных и экспериментальных концентраций компонентов продуктов синтеза Фишера-Тропша представлено на рис. 7-8.

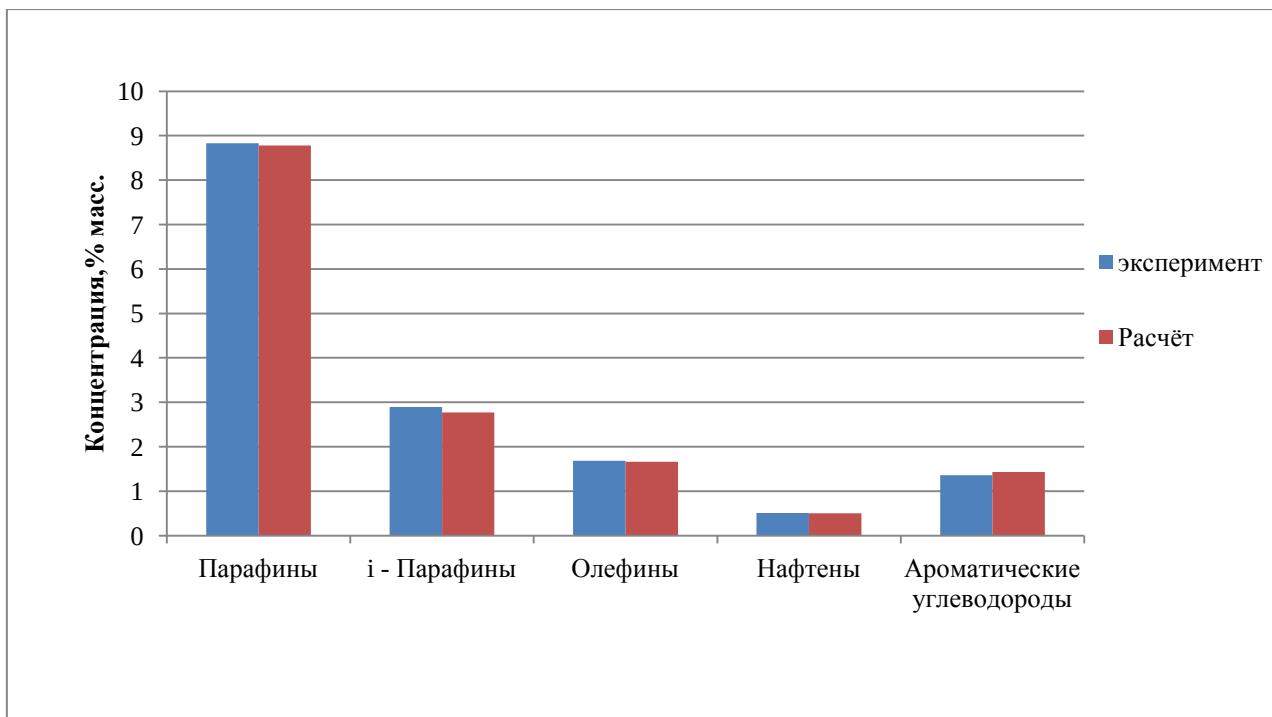


Рисунок 7 – Расчётные и экспериментальные концентрации групп углеводородов

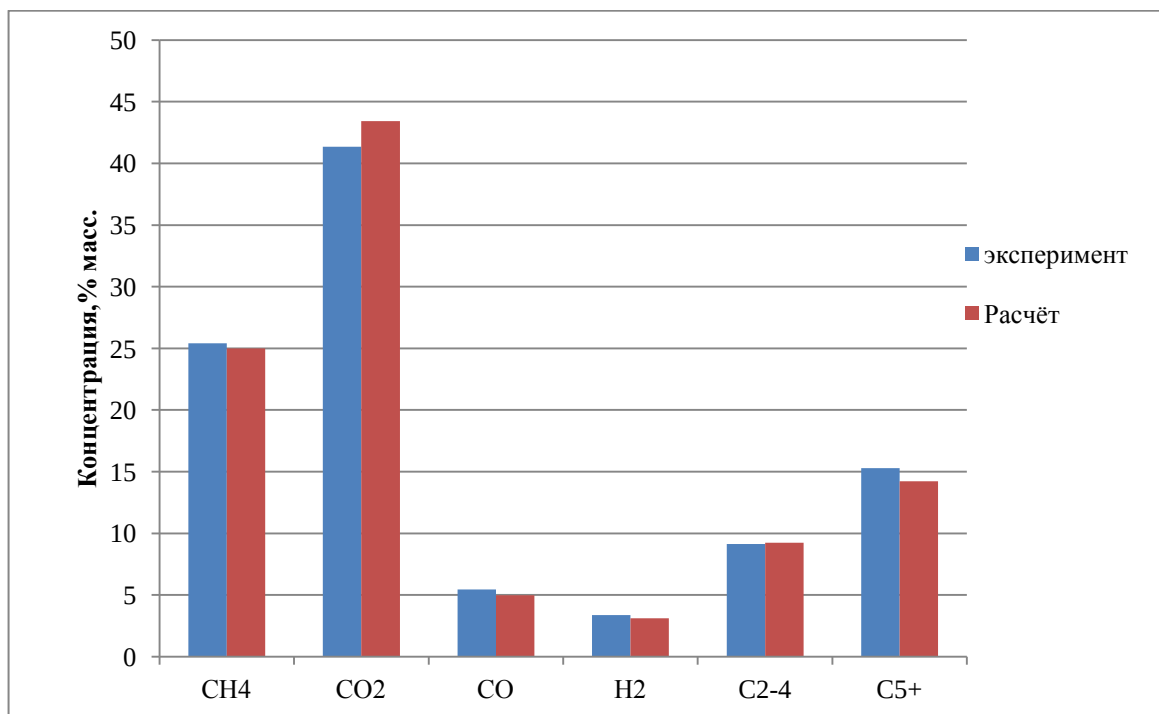


Рисунок 8 – Расчётные и экспериментальные концентрации компонентов

На основании полученных экспериментальных и расчётных данных проведена оценка адекватности кинетической модели, рассчитаны относительные погрешности (табл. 10).

Таблица 10 – Расчёт относительной погрешности

№	Наименование компонента	Эксперимент	Расчёт	Погрешность, %
		Концентрация, % масс		
1	Метан	25,4	25	1,57
2	Оксид углерода	41,35	43,43	5,01
3	Окись углерода	5,45	4,98	8,62
4	Водород	3,38	3,1	8,28
5	Парафины	8,83	8,78	0,56
6	Изопарафины	2,89	2,77	4,38
7	Олефины	1,68	1,66	1,19
8	Нафтены	0,51	0,5	1,96
9	Ароматические углеводороды	1,36	1,43	5,14

Для углеводородных групп погрешность не превышает 10%. Наибольшая погрешность получена для компонентов CO_2 , CO , H_2 (табл. 10), возможно это связано с тем, что в синтезе протекают реакции, которые не были учтены при разработке кинетической модели. Средняя погрешность составила 4 %. Таким образом, сравнение расчётных и экспериментальных данных показало их удовлетворительное соответствие.

С использованием разработанной программы расчёта кинетики синтеза Фишера-Тропша исследовали влияние температуры на степень превращения оксида углерода (рис. 9).

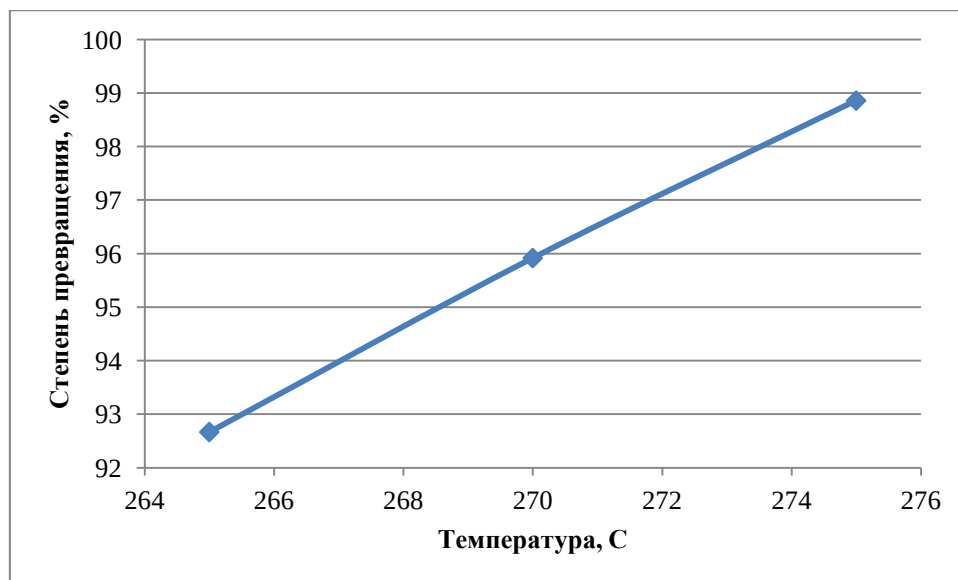


Рисунок 9 – Зависимость степени превращения от температуры проведения процесса

На рис. 9 показано, что с увеличением температуры проведения процесса степень превращения возрастает.

Исследовано влияние температуры на выход продуктов синтеза в гомологических рядах (рис. 10).

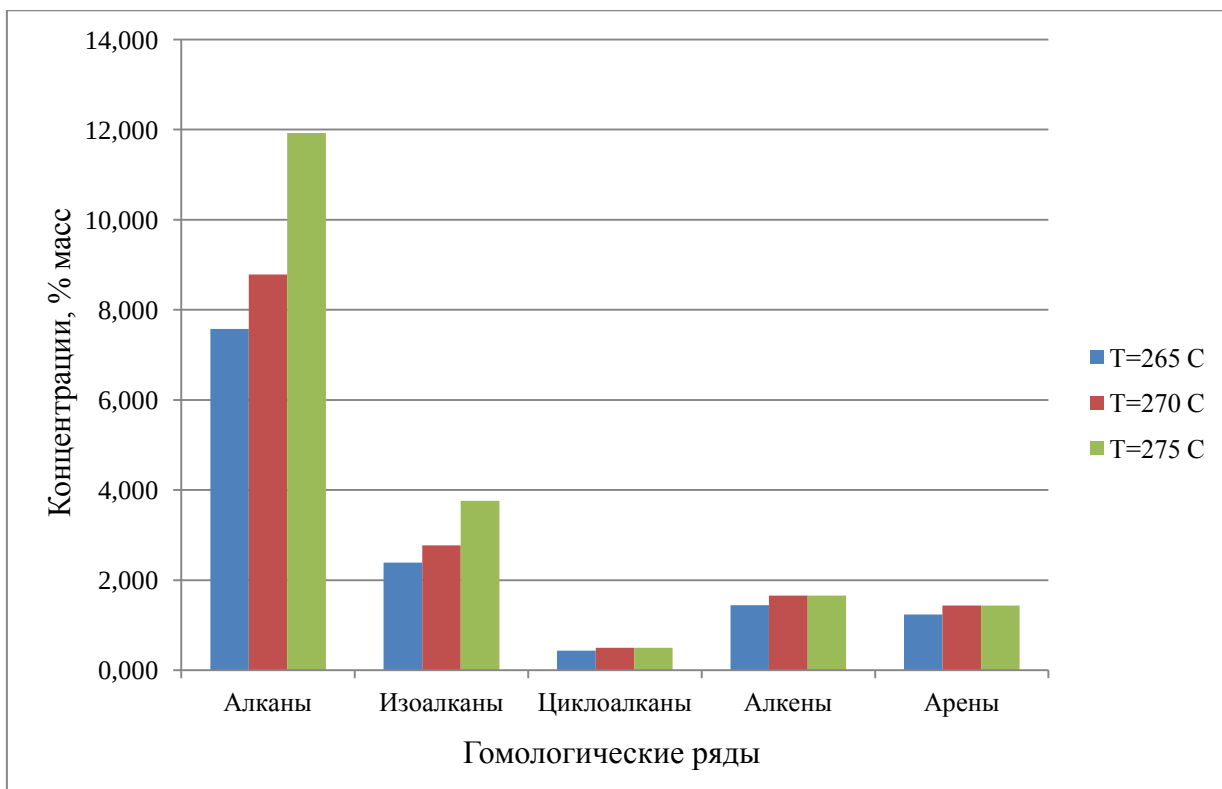


Рисунок 10 - Распределение углеводородных групп по температурам проведения синтеза

Из рис. 10 следует, что с повышением температуры проведения синтеза Фишера – Тропша увеличивается выход продуктов всех углеводородов внутри гомологических рядов. Значительный рост наблюдается для алканов и изоалканов.

5 РАЗДЕЛ «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

В настоящее время перспективность научного исследования определяется коммерческой ценностью разработки. Оценка коммерческого потенциала разработки является необходимым условием при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов. Это важно для разработчиков, которые должны представлять состояние и перспективы проводимых научных исследований. Через такую оценку ученый может найти партнера для дальнейшего проведения научного исследования и коммерциализации результатов такого исследования [18].

Проект составляется на основании решения следующих задач:

- разработка общей экономической идеи проекта, формирование концепции проекта;
- организация работ по научно – исследовательскому проекту;
- определение возможных альтернатив проведения научных исследований;
- планирование научно–исследовательских работ;
- оценки коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения;
- определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.

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

5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей математической модели необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

Целевой рынок – сегменты рынка, на котором будет продаваться в будущем разработка. Для данного проекта целевым рынком являются НПЗ (получение синтетического топлива), ВУЗы (научно-технические исследования).

Продуктом (результат НИР) – разработка математической модели синтеза из оксида углерода и водорода, продуктами которого являются жидкие углеводороды различного состава.

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга). На рис.5.1 представлена карта сегментирования рынка по разработке компьютерных моделирующих систем (КМС).

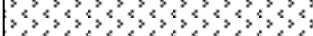
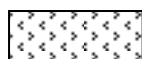
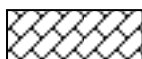
Размер компании	Вид продукции		
	КМС для промышленной подготовки нефти	КМС для НПЗ	КМС для нефтехимии
Крупные			
Средние			
Мелкие			

Рисунок 5.1 - Карта сегментирования рынка услуг по разработке КМС:



– НИ ТПУ, г. Томск



– ООО «КогалымНИПИнефть», г. Когалым



– «Институт проблем нефти и газа РАН», г. Москва

5.1.2 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. В табл.5.1 представлена оценочная карта для сравнения конкурентных программных разработок.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot F_i,$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

На сегодняшний день лидерами на рынке компьютерных моделирующих систем являются зарубежные компании «KBC Advanced Technologies» и «Aspen Tech». Таблица 5.1 - 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. Повышение производительности труда пользователя	0,1	5	4	3	0,5	0,4	0,3
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,18	5	3	3	0,9	0,54	0,54
3. Надежность	0,05	5	4	3	0,25	0,2	0,15
4. Простота эксплуатации	0,1	5	3	3	0,5	0,3	0,3
5. Качество интеллектуального интерфейса	0,09	5	3	3	0,45	0,27	0,27
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,07	5	4	3	0,35	0,28	0,21
2. Уровень проникновения на рынок	0,07	4	5	5	0,28	0,35	0,35
3. Цена	0,07	5	4	4	0,35	0,28	0,28
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,08	5	5	5	0,4	0,4	0,4
5. Послепродажное обслуживание	0,06	5	3	2	0,3	0,18	0,12
6. Финансирование научной разработки	0,03	4	5	4	0,12	0,15	0,12
7. Срок выхода на рынок	0,04	5	4	4	0,2	1,16	0,16
8. Наличие сертификации разработки	0,06	4	5	4	0,24	0,3	0,24
Итого	1	62	52	46	4,84	3,81	3,44

Предлагаемый продукт лидирует по таким весомым критериям как «Повышение производительности труда пользователя», «Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)», «Качество интеллектуального интерфейса», «Простота эксплуатации» и «Цена». Данные конку-

рентные преимущества помогут предлагаемому программному продукту завоевать доверие покупателя и оставаться на рынке.

Помимо преимуществ выявлены и недостатки предлагаемого продукта, такие как «Надежность» и «Срок выхода на рынок».

5.1.3 SWOT-анализ

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

Таблица 5.2 – 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	Слабые стороны проекта: Сл1. Отсутствие прототипа научной разработки Сл2. Отсутствие у потенциальных потребителей квалифицированных кадров по работе с научной разработкой Сл3. Отсутствие достаточного финансирования проектов Сл4. Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца
Возможности: В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт В3. Снижение таможенных пошлин на сырье и материалы, используемые при научных исследованиях	Разработка математической модели процесса синтеза из оксида углерода и водорода с целью получения готового продукта с конкурентными преимуществами с оптимальной себестоимостью, высоким качеством и инжиниринговой услугой	1. Разработка научного исследования 2. Повышение квалификации кадров у потенциальных потребителей 3. Создание инжиниринговой услуги с целью обучения работе с готовым продуктом 4. Приобретения необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства У2. Развитая конкуренция технологий производства У3. Введение дополнительных государственных требований к сертификации продукции	1. Продвижение программы с целью создания спроса 2. Создание конкурентных преимуществ готового продукта 3. Сертификация и стандартизация продукта	1. Разработка научного исследования 2. Повышение квалификации кадров у потенциальных потребителей 3. Создание инжиниринговой услуги с целью обучения работе с готовым продуктом 4. Приобретения необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца 7. Продвижение программы с целью создания спроса

		8. Создание конкурентных преимуществ готового продукта 9. Сертификация и стандартизация продукта
--	--	---

Результаты SWOT-анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках научно-исследовательского проекта. Данный анализ показал направление, по которому целесообразно развивать проект, его сильные стороны и возможности роста.

5.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 - 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	4	5
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	4	2
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	4
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	4	5
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	4
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный	1	3

	рынок		
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	4	5
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	1	4
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	3	4
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	4	5
	ИТОГО БАЛЛОВ	51	59

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.

По результатам оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации установлено, что перспективность данной разработки выше среднего и для её успешной реализации необходимо:

- Проработать вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок
- Проработать вопросы финансирования коммерциализации научной разработки

5.1.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Методом коммерциализации научной разработки был выбран инжиниринг. Данный метод как самостоятельный вид коммерческих операций предполагает предоставление на основе договора инжиниринга одной стороной, именуемой консультантом, другой стороне, именуемой заказчиком, комплекса или отдельных видов инженерно – технических услуг, связанных с проектированием, строительством и вводом объекта в эксплуатацию, с разработкой новых технологических процессов на предприятии заказчика, усо-

вершенствованием имеющихся производственных процессов вплоть до внедрения изделия в производство и даже сбыта продукции.

5.2 Инициация проекта

1. Цели и результата проекта. Целью проекта является определение оптимальных условий для проведения процесса синтеза из оксида углерода и водорода и разработка математической модели адекватно описывающей процесс.

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

Таблица 5.4 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Один из крупнейших НПЗ России	Внедрение новой разработки получения синтетического жидкого топлива
	Прогнозирование работы установки
	Рекомендации по ведению процесса

Таблица 5.5 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Разработка математической модели процесса синтеза из оксида углерода и водорода с целью внедрения новой технологии и получения синтетического жидкого топлива.
Ожидаемые результаты проекта:	Определение оптимальных режимов проведения процесса. Сокращение энерго- и ресурсозатрат.
Критерии приемки результата проекта:	Соответствие модели реальному процессу.
Требования к результату проекта:	Требование:
	Адекватность результатов полученных путем расчета на математической модели. Экономичность – затраты на создание модели должны быть оправданы её эффективной работой.

2. Организационная структура проекта.

В таблице 5.6 представлена информация об участниках рабочей группы проекта.

Таблица 5.6 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудовые затраты, дни.
1	Ушева Н.В., НИ ТПУ, кафедра ХТТ, доцент	Научный руководитель проекта	Координация деятельности проекта. Составление и организация этапов работы. Выдача задания специалисту по проекту. Контроль качества и сроков выполнения заданий специалистом. Координация программирования. Разработка графика выполнения работ. Распределение обязанностей между исполнителями проекта. Контроль качества и сроков выполнения проекта. Продвижение проекта.	30
2	Попок Е.В.	Эксперт проекта	Контроль и проведение экспериментальной части проекта. Консультирование по химико-физическим основам и технологии процесса.	60
3	Максимова А.В.	Специалист по проекту	Проведение серии экспериментов на лабораторной установке. Проведение термодинамических расчётов. Программирование, проверка результатов расчета модели на адекватность, составление отчетов по разработке проекта.	80
ИТОГО:				2 310

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а так же «гра-

ницы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта.

Таблица 5.7 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	7234109 руб.
3.1.1. Источник финансирования	НИ ТПУ
3.2. Сроки проекта:	01.09.16-31.05.16
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	10.09.16
3.2.2. Дата завершения проекта	31.05.16

5.3 Планирование научно-исследовательских работ

5.3.1 Структура работ в рамках научного исследования

Перечень этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в табл. 5.8.

Таблица 5.8 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Выбор направления исследований	Руководитель, магистрант
	3	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, магистрант
Теоретические и экспериментальные исследования	4	Изучение литературы, составление формализованной схемы превращений	Магистрант, эксперт
	5	Проведение серии экспериментов на лабораторной установке.	Эксперт, магистрант
	6	Разработка математической модели	магистрант , руководитель
	7	Расчет на разработанной математической модели	Магистрант
	8	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Магистрант
Обобщение и оценка результатов	9	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель
	10	Определение целесообразности проведения ОКР	Руководитель
<i>Проведение ОКР</i>			

Оформление отчета по НИР (комплекта документации по ОКР)	11	Составление пояснительной записки	Магистрант , руководитель
	12	Сдача работы на рецензию	Магистрант
	13	Подготовка к защите дипломной работы	Магистрант
	14	Защита дипломной работы	Магистрант , руководитель

5.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Ожидаемая трудоемкость выполнения:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5} \quad (5.1)$$

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

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

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

Продолжительность каждой работы в рабочих днях:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i} \quad (5.2)$$

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

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

5.3.3 Разработка графика проведения научного исследования

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} \quad (5.3)$$

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}} \quad (5.4)$$

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

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

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

Временные показатели проведения научного исследования приведены в табл.5.9.

Таблица 5.9 – Временные показатели проведения научного исследования

№	Наименование работ	Трудоемкость работ									Исполнители		
		t _{min} , чел-дни			t _{max} , чел-дни			t _{ож} , чел-дни					
		Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	Составление и утверждение технического задания	1	1	1	5	5	5	2,6	2,6	2,6	Р	Р	Р
2	Выбор направления исследований	3 3	3 3	3 3	5 5	5 5	5 5	3,8 3,8	3,8 3,8	3,8 3,8	Р М	Р М	Р М
3	Календарное планирование работ по теме	1 1	1 1	1 1	7 7	7 7	7 7	3,4 3,4	3,4 3,4	3,4 3,4	Р М	Р М	Р М
4	Изучение литературы, составление формализованной схемы превращений	30 10	40 15	20 6	90 30	90 45	60 15	54 18	60 27	36 9,6	М Э	М Э	М Э
5	Проведение серии экспериментов на лабораторной установке.	30 40	40 50	50 60	90 110	100 130	110 120	54 68	64 82	74 84	М Э	М Э	М Э
6	Разработка математической модели	30 15	50 30	40 20	100 60	80 45	60 35	58 33	62 36	48 26	М Р	М Р	М Р
7	Расчет на разработанной математической модели	14	14	14	30	30	30	20,4	20,4	20,4	М	М	М
8	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	10	10	10	20	20	20	14	14	14	М	М	М
9	Оценка эффективности полученных результатов	5	5	5	7	7	7	5,8	5,8	5,8	Р	Р	Р
10	Определение целесообразности проведения ОКР	1	1	1	3	3	3	1,4	1,4	1,4	Р	Р	Р
11	Составление пояснительной записки	14 5	14 5	14 5	30 14	30 14	30 14	20,4 8,6	20,4 8,6	20,4 8,6	М Р	М Р	М Р

12	Сдача работы на рецензию	4	4	4	7	7	7	5,2	5,2	5,2	М	М	М
13	Подготовка к защите дипломной работы	5	5	5	7	7	7	5,8	5,8	5,8	М	М	М
14	Защита дипломной работы	1 1	1 1	1 1	2 2	2 2	2 2	1,4 1,4	1,4 1,4	1,4 1,4	М Р	М Р	М Р

где: Р – руководитель; М – магистрант; Э-эксперт.

График проведения НИОКР представлен в табл. 5.10.

Таблица 5.10 - Календарный план-график проведения НИОКР по теме

№ работ	Вид работ	Исполнители	T _{кi} , кал. Дн.	Продолжительность выполнения работ															
				январ.		февр.			март			апрель			май			июнь	
				3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	
1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель	4																
2	Выбор направления исследований	Руководитель, магистрант	3																
3	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, магистрант	3																
4	Изучение литературы, составление формализованной схемы превращений	Магистрант, эксперт	80																
5	Проведение серии экспериментов на лабораторной установке.	Магистрант, эксперт																	
6	Разработка математической модели	Магистрант, руководитель	92																
7	Расчет на разработанной математической модели	Магистрант	30																
8	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Магистрант	21																
9	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель	9																
10	Определение целесообразности проведения ОКР	Руководитель	2																
11	Составление пояснительной записки	Магистрант, Руководитель	30																

12	Сдача работы на рецензию	Магистрант	8															
13	Подготовка к защите дипломной работы	Магистрант	8															
14	Защита дипломной работы	Магистрант, руководитель	1															 



Руководитель



Эксперт



Магистрант

5.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_m = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m \Pi_i \cdot N_{расхi} \quad (5.5)$$

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

$N_{расхi}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м² и т.д.);

Π_i – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м² и т.д.);

k_T – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

Все материальные затраты приведены в табл.5.11.

Таблица 5.11 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество			Цена за ед. с НДС, руб.			Затраты на материалы, (Z _м), руб.		
		Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
Тетрадь	шт.	2	1	3	15	15	15	36	18	54
Ручка	шт.	3	2	4	10	10	10	36	24	48
Карандаш	шт.	1	2	1	7	7	7	8,4	16,8	8,4
Картридж для принтера	мл	100	150	100	4	4	4	480	720	480
Бумага	листов	500	600	500	0,6	0,6	0,6	360	432	360
Итого								920,4	1210,8	950,4

5.4.1 Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ

Расчет затрат на электроэнергию определяется по формуле:

$$E_z = \sum N_i \cdot T_z \cdot C_z \quad (5.6)$$

где N_i – мощность электроприборов по паспорту, кВт;

T_z – время использования электрооборудования, час;

Цэ - цена одного кВт*ч, руб (2,7 руб/ кВт*ч).

Расчет затрат на специальное оборудование и электроэнергию приведены в табл.5.12., на приобретение программного обеспечения (ПО) в табл.5.13.

Таблица 5.12 – Расчет затрат на оборудование для научных работ

Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования с НДС, руб.	Мощность прибора, N _i , кВт	Сумма затрат на электроэнергию, E _э , руб	Общая стоимость оборудования, руб.
Компьютер	1	27000	0,375	2187	27000
Струйный принтер	1	3000	0,025	24,3	3000
Лабораторная установка	1	5900000	3	972	1964700
Итого:				3183,3	1994700

Таблица 5.13 – Расчет бюджета затрат на приобретение программного обеспечения для научных работ

Наименование ПО			Стоимость ПО с НДС, руб.		
Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Microsoft office	Microsoft office	Microsoft office	1557	1557	1557
Итого:			1557	1557	1557

5.4.2 Основная заработная плата исполнителей темы

Таблица 5.14 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Научный руководитель проекта	Эксперт проекта
Календарное число дней	274	274
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	90	90
- праздничные дни		
Потери рабочего времени		
- отпуск	30	30
- невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	154	154

Расчет Заработной платы по тарифу (окладам) представлен в табл.5.15.

Таблица 5.15 – Основная заработная плата исполнителей

Исполнители	Исполнители по категориям	Продолжительность работы, мес.			Заработная плата по окладам, тыс.руб.			Заработная плата по окладам за весь период работы, тыс.руб.		
		Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Магистрант		6	6	6	2,6	2,6	2,6	15,6	15,6	15,6
Руководитель	доцент к.т.н.	6	6	6	15	15	15	90	90	90
Эксперт	к.т.н.	6	6	6	13	13	13	78	78	78

5.4.3 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

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

Величина начислений:

$$Z_{нач} = Z_{окл} \cdot 1,3 \quad (5.7)$$

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} \cdot Z_{окл} \quad (5.8)$$

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в табл.5.16.

Таблица 5.16 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Заработная плата по окладам, тыс.руб.			Начисления, тыс. руб.		
	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Руководитель проекта	90	90	90	117	117	117
Эксперт	78	78	78	101,4	101,4	101,4
Итого:	168	168	168	218,4	218,4	218,4
Социальные отчисления:						
	ПФР (22%)	ФСС (2,9%)	ФОМС (5,1%)	Страхование по классу опасности (0,5%)		Итого
Исполнение 1	48,048	6,33	11,14	1,092		66,61
Исполнение 2	48,048	6,33	11,14	1,092		66,61
Исполнение 3	48,048	6,33	11,14	1,092		66,61

5.4.4 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Величина накладных расходов определяется по следующей формуле:

$$З_{\text{накл}} = (\text{сумма статей } 1 \div 7) \cdot k_{\text{нр}}, \quad (5.9)$$

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

Величина коэффициента накладных расходов принята 16%.

Бюджет затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в табл. 5.17.

Таблица 5.17 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.		
	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Материальные затраты НТИ	920,4	1210,8	950,4
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	1994700	1994700	1994700
3. Затраты на электроэнергию	3183,3	3183,3	3183,3
4. Затраты на ПО	1557	1557	1557
5. Затраты на заработную плату	234000	234000	234000
6. Социальные отчисления	66610	66610	66610
7. Накладные расходы	368155,3	368201,8	368160,1
8. Бюджет затрат НТИ	2669126	2669463	2669161

5.5 Организационная структура проекта

Для данного научно-исследовательского проекта наиболее подходящей является проектная организационная структура (таблица 5.18).

Таблица 5.18 - Выбор организационной структуры проекта

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

5.6 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.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования (табл. 32). Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}}, \quad (23)$$

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 увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

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

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p, \quad (24)$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;

a_i – весовой коэффициент i -го параметра;

b_i^a, b_i^p – бальная оценка i -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в табл.5.19.

Таблица 5.19 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерий \ Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Способствует росту производительности труда	0,1	3	5	5
2. Удобство в эксплуатации	0,15	3	4	5
3. Энергосбережение	0,15	4	4	4
4. Надежность	0,20	3	4	5
5. Воспроизводимость	0,25	5	4	5
6. Материалоемкость	0,15	4	3	5
ИТОГО	1	3,8	3,95	4,85

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

$$I_{исп.1} = \frac{I_{p-исп1}}{I_{финр}^{исп.1}}, \quad I_{исп.2} = \frac{I_{p-исп2}}{I_{финр}^{исп.2}} \text{ и т.д.} \quad (5.10)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта (см.табл.5.20) и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта ($\mathcal{E}_{cp}$):

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{исп.1}}{I_{исп.2}} \quad (5.11)$$

Таблица 5.20 – Сравнительная эффективность разработки

Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Интегральный финансовый показатель разработки	0,9999	1	0,9999
Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,8	3,95	4,85
Интегральный показатель эффективности	3,800	3,95	4,8505
Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	1,0395	1,22797

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволило определить, что наиболее эффективным вариантом решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является исполнение 3.

6. РАЗДЕЛ «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Целью раздела социальная ответственность является анализ вредных и опасных факторов, а также разработка мероприятий и способов защиты людей, в том числе в условиях чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера.

Обеспечение безопасности жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности является одной из важных целей. Обеспечение совершенствования нормативной правовой базы, в целях повышения эффективности систем оценки условий труда и улучшения здоровья работающих, выявления и оценки профессиональных рисков. Совершенствование системы подготовки и переподготовки специалистов в сфере охраны труда с учетом соответствующих профессиональных стандартов [30, 31] и с использованием современных технологий.

Данная работа посвящена разработке математической модели синтеза из оксида углерода и водорода с целью внедрения новой технологии получения синтетического жидкого топлива, а также определение оптимальных режимов проведения процесса. Экспериментальные исследования проводились на каталитической лабораторной установке на кафедре ХТТ НИ ТПУ.

Целью математического моделирования реальных химико-технологических процессов является изучение свойств процесса при варьировании рабочих условий, предсказание, прогнозирование ещё не реализованных рабочих режимов, расчёт и подбор оптимальных условий работы реактора.

Исследование процесса синтеза из CO и H₂ на математической модели, адекватно описывающей реальный процесс, позволяет подобрать оптимальные режимы работы промышленных установок, оперативно изучить поведение процесса при изменениях технологических параметров.

Целью разработки производственной и экологической безопасности для синтеза из оксида углерода и водорода является обеспечение надёжной и

безопасной работы производства, включая возможные аварийные ситуации, а также разработка системы мероприятий, позволяющих максимально снизить или полностью исключить возможность угрозы для жизни и здоровья человека и окружающей среды.

4.1 Характеристика факторов рабочего места

При выполнении ВКР, исследование проводилось на каталитической установке, анализы полученных продуктов – в лаборатории.

В данном исследовании к факторам рабочей зоны относятся производственные метеоусловия, электромагнитные поля, производственное освещение, шумы, вибрации.

Микроклимат производственных помещений– это климат внутренней среды этих помещений, который определяется действующими на организм человека сочетаниями температуры, влажности и скорости движения воздуха, а также температуры окружающих поверхностей.

Спектр электромагнитного излучения (источником является компьютер) природного и техногенного происхождения, оказывающий влияние на человека как в условиях быта, так и в производственных условиях, имеет диапазон волн от тысяч километров (переменный ток) до триллионной части миллиметра (космические энергетические лучи. Имеет сразу два источника электромагнитного излучения: монитор и системный блок.

Длительное воздействие электромагнитного поля на организм человека может вызвать нарушение функционального состояния нервной и сердечно-сосудистой систем. Это выражается в повышенной утомляемости, снижении качества выполнения рабочих операций, изменение кровяного давления и пульса.

Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах нормы допустимых уровней напряженности электрических полей зависят от времени пребывания человека в контролируемой зоне. Время допустимого пребывания в рабочей зоне в часах составляет: $T = 50/E - 2$. Работа в условиях облучения электрическим полем с напряженностью 20–25 кВ/м продолжается не более 10 минут. При напряженности не выше 5 кВ/м присутствие людей в рабочей зоне разрешается в течение 8 часов.

Особые требования к помещениям, в которых эксплуатируются компьютеры:

- Не допускается расположение рабочих мест в подвальных помещениях.
- Площадь на одно рабочее место должна быть не меньше 6 м², а объем - не менее 20 м³.
- Для повышения влажности воздуха в помещениях с компьютерами следует применять увлажнители воздуха, ежедневно заправляемые дистиллированной или прокипяченной питьевой водой. Перед началом и после каждого часа работы помещения должны быть проветрены.

Работа, связанная с документами требует хорошего освещения. Излишне яркий свет снижает зрительные функции, приводит к перевозбуждению нервной системы, уменьшает работоспособность, нарушает механизм сумеречного зрения. Воздействие чрезмерной яркости может вызывать фотоожоги глаз и кожи, кератиты, катаракты и другие нарушения [19].

Шум лабораторной установки – это беспорядочное сочетание звуков различной частоты и интенсивности, возникающих при механических колебаниях в упругой среде(твердой, жидкой или газообразной). Длительное воздействие шума снижает остроту слуха и зрения, повышает кровяное давление, утомляет центральную нервную систему, в результате чего ослабляется внимание, увеличивается количество ошибок в действиях рабочего, снижается производительность труда. Воздействие шума приводит к появлению профессиональных заболеваний и может явиться причиной несчастного случая.

Органы слуха человека воспринимают звуковые колебания с частотой 16–20000 Гц. Колебания с частотой ниже 20 Гц (инфразвук) и выше 20000 Гц (ультразвук) не вызывают слуховых ощущений, но оказывают биологическое воздействие на организм. Гигиенические нормативы шума определены ГОСТ 12.1.003 - 83* «ССБТ. Шум. Общие требования безопасности» и СН

2.2.4/2.1 .8.562-96 «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых и общественных зданий».

Для снижения шума в помещениях проводятся следующие основные мероприятия:

- уменьшение уровня шума в источнике его возникновения;
- звукопоглощение и звукоизоляция;
- установка глушителей шума;
- рациональное размещение оборудования.

Вибрация лабораторной установки – процесс распространения механических колебаний в твердом теле. Вибрация по способу передачи телу человека подразделяется на общую (воздействие на все тело человека) и локальную (воздействие на отдельные части тела – руки). При воздействии общей вибрации наблюдаются нарушения сердечной деятельности, расстройство нервной системы, спазмы сосудов, изменения в вестибулярном аппарате. Локальная вибрация, возникающая при работе с ручным механизированным инструментом (в данном случае это мышь), вызывает спазмы периферических сосудов, различные нервно – мышечные и кожно – суставные нарушения.

Частотный диапазон расстройств зрительных восприятий лежит между 60 и 90 Гц, что соответствует резонансу глазных яблок.

Для снижения вибрации используют следующие методы:

- виброизоляция;
- вибродемпфирование, под которым понимают превращение энергии механических колебаний в тепловую.

Важным для снижения опасного воздействия вибрации на организм человека является правильная организация труда и отдыха, постоянное медицинское наблюдение, лечебно – профилактические мероприятия.

4.2 Характеристика опасностей рабочего места

Процесс на каталитической установке протекает при высоких температурах (до 350°C) и следствием этого является то, что получаемые продукты находятся в жидком и газообразном состоянии. Это делает их более актив-

ными. 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 процессе синтеза продуктами являются газообразные и жидкие углеводороды, содержащие нафтеновые, парафиновые, изопарафиновые, олефиновые и ароматические углеводороды. Получаемые бензины содержат до 20% ароматических углеводородов (бензол, толуол и т.д.). Они относятся к ядовитым (токсичным) веществам.

- Бензол по своему биологическому действию относится по характеру действия к канцерогенам. При непродолжительном вдыхании паров бензола не возникает немедленного отравления, если организм человека подвергается длительному воздействию бензола в малых количествах, последствия также могут быть очень серьезными. В этом случае хроническое отравление бензолом может стать причиной лейкемии (рака крови) и анемии (недостатка гемоглобина в крови).

- Толуол вызывает аналогичные изменения со стороны крови, но несколько слабее, чем бензол.

Таким образом действие на организм углеводородных компонентов многообразно. Прежде всего страдает нервная система, сердечно-сосудистая система, возможны поражения печени.

В воздухе кроме токсичных веществ содержится так называемая производственная пыль. В процессе синтеза выделение пыли происходит при дроблении и транспортировке катализатора. Длительный контакт с производственной пылью в данном случае приводит к хроническому заболеванию легких — силикозу.

Поэтому важно знать какая предельно допустимая концентрация этих веществ должна быть в воздухе, чтобы они не оказывали сильного влияния на организм человека. По определению ПДК вещества в воздухе рабочей зоны: концентрация которая при ежедневной работе без средств защиты в течении 8 часов или другой продолжительности но не более 40

часов в неделю в течении всего рабочего стажа не могут вызвать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья.

Для некоторых веществ класс опасности может быть изменен на более низкий, даже при высокой ПДК. Это объясняется тем, что при высокой разовой концентрации вещества в рабочей зоне влияние на организм человека может многократно усилится. Примером таких веществ используемых на рассматриваемом производстве могут являться сероводород, бензол и его гомологи.

Таблица 4.1 – Предельно-допустимые концентрации токсичных веществ в воздухе рабочей зоны (ГН 2.2.5.1313-03) [27]

Наименование	ПДК, мг/м ³	Класс опасности	Примечание
Сероводород	10	2	Остронаправленный механизм действия на организм
Сероводород в смеси с углеводородами	3	3	Остронаправленный механизм действия на организм
Оксид углерода	20	4	Остронаправленный механизм действия на организм
Бензин	100	4	
Бензол	5	2	Канцероген
Толуол	50	3	Слабый канцероген
Аммиак	20	4	

К средствам защиты от попадания на кожу вредных химических веществ служат резиновые перчатки, лабораторные халаты, шапочки, обувь. Для защиты дыхательных путей от действия вредных химических веществ служат специальные ватно-марлевые повязки, респираторы, противогазы. Для защиты слизистой оболочки глаз можно использовать специальные очки. Средством защиты от поражения вредными химическими веществами служит также точное соблюдение техники безопасности и инструкций к используемым веществам.

4.2.1 Электробезопасность

Электробезопасность установки должна обеспечиваться в любых возможных нормальных и аварийных эксплуатационных ситуациях. Источниками электрической опасности могут являться:

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

Электробезопасность обслуживающего персонала и посторонних лиц должна обеспечиваться выполнением следующих мероприятий:

1. Соблюдение соответствующих расстояний до токоведущих частей или путем закрытия;
2. Ограждения токоведущих частей;
3. Применение блокировки аппаратов и ограждающих устройств для предотвращения ошибочных операций и доступа к токоведущим частям;
4. Применение предупреждающей сигнализации, надписей и плакатов;
5. Применение устройств для снижения напряженности электрических и магнитных полей до допустимых значений;
6. Использование средств защиты и приспособлений, в том числе для защиты от воздействия электрического и магнитного полей в электроустановках, в которых их напряженность превышает допустимые нормы.

Для контроля предельно допустимых значений напряжений прикосновения и токов измеряют напряжения и токи в местах, где может произойти замыкание электрической цепи через тело человека. Класс точности измерительных приборов не ниже 2,5.

Все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79 [22]:

1. Все электрооборудование с напряжением свыше 36 В, а также оборудование и механизмы, которые могут оказаться под напряжением, должны быть надежно заземлены.
2. Для отключения электросетей на вводах должны быть рубильники или другие доступные устройства. Отключение всей сети, за исключением дежурного освещения производится общим рубильником.

В целях предотвращения электротравматизма запрещается:

1. работать на неисправных электрических приборах и установках;
2. перегружать электросеть;
3. переносить и оставлять без надзора включенные электроприборы;
4. работать вблизи открытых частей электроустановок, прикасаться к ним;
5. загромождать подходы к электрическим устройствам.
6. О всех обнаруженных дефектах в изоляции проводов, неисправности рубильников, штепсельных вилок, розеток, а также заземления и ограждений следует немедленно сообщить электрику.
7. В случае перерыва в подаче электроэнергии электроприборы должны быть немедленно выключены.
8. Запрещается использование в пределах одного рабочего места электроприборов класса «0» и заземленного электрооборудования.
9. Категорически запрещается прикасаться к корпусу поврежденного прибора или токоведущим частям с нарушенной изоляцией и одновременно к заземленному оборудованию (другой прибор с исправным заземлением, водопроводные трубы, отопительные

батарей), либо прикасаться к поврежденному прибору, стоя на влажном полу.

10. При поражении электрическим током необходимо как можно быстрее освободить пострадавшего от действия электрического тока, отключив электроприбор, которого касается пострадавший. Отключение производится с помощью отключателя или рубильника.
11. При невозможности быстрого отключения электроприбора необходимо освободить пострадавшего от токоведущих частей деревянным или другим не проводящим ток предметом источник поражения.
12. Во всех случаях поражения электрическим током необходимо вызвать врача [12].

Для предотвращения возникновения зарядов статического электричества, защиты от вторичных проявлений молнии предусмотрены мероприятия [23].

4.2.2 Пожарная безопасность

Технологический процесс установки относится к пожаро-взрывоопасному производству, вследствие ведения процесса при высоких давлениях и температурах, наличия горючих взрывоопасных продуктов [21].

Все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

1. Лаборатория должна быть оснащена пожарными кранами (не менее одного на этаж) с пожарными рукавами. В каждом рабочем помещении должны быть в наличии огнетушители и песок, а в помещениях с огнеопасными и легковоспламеняющимися веществами – дополнительные средства пожаротушения

2. В помещении лаборатории на видном месте должен быть вывешен план эвакуации сотрудников в случае возникновения пожара.
3. Распоряжением по лаборатории из числа сотрудников назначается группа (3–5 человек), которая организует все противопожарные мероприятия, получив инструктаж местной пожарной команды.
4. Все сотрудники лаборатории должны быть обучены правилам обращения с огне- и взрывоопасными веществами, газовыми приборами, а также должны уметь обращаться с противогазом, огнетушителем и другими средствами пожаротушения, имеющимися в лаборатории.
5. В помещениях лаборатории и в непосредственной близости от них (в коридорах, под лестницами) запрещается хранить горючие материалы и устанавливать предметы, загромождающие проходы и доступ к средствам пожаротушения.
6. Курить разрешается только в отведенном и оборудованном для этой цели месте.
7. Без разрешения начальника лаборатории и лица, ответственного за противопожарные мероприятия, запрещается установка лабораторных и нагревательных приборов, пуск их в эксплуатацию, переделка электропроводки.
8. Все нагревательные приборы должны быть установлены на термоизолирующих подставках.
9. Запрещается эксплуатация неисправных лабораторных и нагревательных приборов.
10. После окончания работы необходимо отключить электроэнергию, газ и воду во всех помещениях.
11. Каждый сотрудник лаборатории, заметивший пожар, задымление или другие признаки пожара обязан:

- немедленно вызвать пожарную часть по телефону;
- принять меры по ограничению распространения огня и ликвидации пожара;
- поставить в известность начальника лаборатории, который в свою очередь должен известить сотрудников, принять меры к их эвакуации и ликвидации пожара.

Для своевременной ликвидации очагов возможных загораний применяются первичные средства пожаротушения, в соответствии с [20].

Средства пожаротушения и противопожарный инвентарь в исправном состоянии и окрашен в красный цвет.

4.2.3 Микроклимат в помещении

Микроклимат комнаты поддерживается на оптимальном уровне системой водяного центрального отопления, естественной вентиляцией, а также искусственным кондиционированием и дополнительным прогревом в холодное время года. Помещения оборудованы системами отопления, кондиционирования воздуха или эффективной приточно-вытяжной вентиляцией.

Данные работы можно отнести к работам средней тяжести с затратой энергии 175..232 Вт (категория IIa), как связанные с постоянной ходьбой, выполняемые стоя или сидя, но не требующие перемещения тяжестей (в основное время работы). Допустимые нормы микроклимата в рабочей зоне производственных помещений изложены в [24].

4.2.4 Шум и вибрации в производственных помещениях

Шумы и вибрации оказывают негативное влияние на здоровье человека.

Для уменьшения уровня шума сделана звукоизоляция с применением материалов с максимальными коэффициентами звукопоглощения в области частот 63-8000 Гц для отделки помещений (разрешенных органами и учреждениями Госсанэпиднадзора), подтвержденных специальными акустическими расчетами [25].

Для снижения уровня шума и вибраций оборудование и приборы устанавливаются на фундаменты и амортизирующие прокладки, описанные в нормативных документах. Вибрации оборудования на рабочих местах не превышают допустимых величин, установленных [26].

4.2.5 Освещенность рабочих мест

Освещённость на рабочем месте составляет 300...500 лк, для помещений, в которых эксплуатируются персональные компьютеры и видеодисплейные терминалы, – 750 лк для работников вычислительных центров. Необходимо ограничивать прямую блескость от источников освещения, при этом яркость светящихся поверхностей в поле зрения не превышает 200 кд/м². Яркость бликов на экране видеодисплейных терминалов и персональных компьютеров не превышает 40 кд/м², а яркость потолка, при применении системы отраженного освещения, не превышает 200 кд/м².

Окраска помещений влияет на психологическое состояние трудящегося, поэтому необходимо окрашивать помещение в соответствии с цветом технических средств. Кроме того, выбор цвета определяется освещенностью помещения: чем выше отражение света стенами и оборудованием, тем выше освещенность.

Для операторов персональных компьютеров и видеодисплейных терминалов ограничивают неравномерность распределения яркости в поле зрения, при этом соотношение яркости между рабочими поверхностями не превышает 3:1 – 5:1, между рабочими поверхностями и поверхностями стен и оборудования 10:1. Для осветительных установок общего освещения коэффициент запаса составляет 1,8 — 2,0. Коэффициент пульсации не превышает 5%. Для обеспечения нормируемых значений освещенности в рабочих помещениях проводится чистка стекол оконных рам и светильников два раза в год и своевременная замена перегоревших ламп. Требования к освещению рабочих мест зафиксированы [20].

4.3 Методы и средства защиты работающих от производственных опасностей

На применяемые и получаемые вредные вещества установлены предельно-допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны [27].

Технологический персонал установки для защиты от воздействия вредных производственных факторов применяет специальную одежду и специальную обувь, рукавицы.

Для защиты головы от возможных травм используется защитная каска.

При выполнении отдельных видов работ дополнительно необходимо применять защитные закрытые очки, перчатки с полимерным покрытием, личные противогазы. Для защиты органов слуха от шума применяются противошумовые наушники (с креплением на каску) [28].

Нахождение обслуживающего персонала на рабочем месте без специальной одежды и специальной обуви и других средств индивидуальной защиты запрещается.

Для защиты органов дыхания от воздействия углеводородных газов, паров веществ используются противогазы с фильтром ДОТ-600, марки А2В3Е3АХРЗ, защищающие органы дыхания от углеводородов. Фильтрующие противогазы применяются при содержании кислорода в воздухе не менее 18 % об и содержании вредных паров и газов не более 0,5 % об.

Индивидуальные фильтрующие противогазы хранятся в специальных шкафах с ячейками. Передача противогаза одним лицом другому запрещается.

Кроме того, установка комплектуется:

- комплектами шланговых противогазов марки ПШ-1 с комплектом масок, спасательным поясом и сигнально-спасательной веревкой для работы внутри аппаратов и приямках. Шланговые противогазы применяются при содержании кислорода в воздухе менее 18 % об. и содержании вредных веществ более 0,5 % об.;

- аварийным запасом газоспасательных средств: комплектами фильтрующих противогазов марки «ДОТ-600» и шланговыми противогазами со спасательным поясом и сигнально-спасательной веревкой и набором шлем-масок всех размеров. Аварийный запас газоспасательных средств должен храниться в специальном опломбированном шкафу;

- медицинской производственной аптечкой с необходимым набором медикаментов для оказания первой помощи пострадавшему.

Стирка спецодежды производится централизованно в прачечной (химчистке) предприятия. Запрещается стирать спецодежду легковоспламеняющимися и горючими жидкостями и сушить на территории установки, во избежание отравления и пожара.

Для обеспечения санитарных норм воздушной среды в производственных помещениях используется приточная и вытяжная вентиляция, отопление. Световая и звуковая сигнализация о превышении ПДК вредных веществ выведена в зону датчиков и над входными дверями помещений.

С целью исключения накапливания в производственных и технологических помещениях, вентиляционных системах установки взрывоопасных пылей предусмотрена влажная уборка помещений не реже чем один раз в сутки.

4.4 Защита в чрезвычайных ситуациях

Аварийные ситуации так же могут сложиться в результате следующих нарушений:

- прекращение подачи электроэнергии;
- прекращение подачи воздуха КИП и А;
- нарушение герметичности оборудования;
- нарушение санитарно-гигиенического режима;
- неисправность средств контроля и автоматики.

При возникновении аварийной ситуации технологический персонал немедленно сообщает об аварийной ситуации и принимает меры по ликвидации аварии, согласно "Плану локализации аварийных ситуаций" (ПЛАС).

Отравление - попадание в организм токсичного вещества.

Ситуации, которые могут привести к отравлению:

1. Потребление пищи в лаборатории. Уже много пострадавших.
2. Со всеми новыми веществами следует обращаться очень осторожно, так как они могут оказаться неожиданно сильнотоксичными.
3. Работа с высокотоксичными веществами требует внимательности и осторожности.
4. Растворение брома в ацетоне или других кетонах. Реакция протекает очень активно после индукционного периода и приводит к сильнораздражающим (слезоточивым) бромкетонам.
5. Следует помнить, что растворение активных металлов (в том числе и цинка) в достаточно концентрированной серной кислоте часто происходит с выделением сероводорода. Растворение любых металлов в азотной кислоте происходит с выделением окислов азота [15].

Средства пожаротушения

Вода – наиболее доступное средство для тушения пожаров в лаборатории. Для тушения небольших очагов пламени можно взять воду из ближайшего водопроводного крана. При необходимости подачи большого количества воды в зону очага горения пользуются внутренним пожарным водопроводом (пожарный кран). Вода применяется для тушения твердых горючих материалов – дерева, бумаги, резины, тканей, одежды, а также хорошо растворяющихся в воде горючих жидкостей – ацетона, низших спиртов, органических кислот. Эффективность тушения пожара водой повышается при подаче ее в зону горения в виде распыленных струй. Водой нельзя тушить электрооборудование и электропроводку, находящиеся под напряжением, вещества способные вступить с водой в химическую реакцию.

1. Асбестовое полотно – применяют для тушения веществ и материалов, горение которых не может происходить без доступа воздуха, но только в тех случаях, когда площадь горения не велика.
2. Сухой песок – рекомендуется применять при загорании небольших количеств ГЖ, ЛВЖ и твердых веществ, в том числе тех, которые нельзя тушить водой. В соответствии с нормами противопожарной безопасности, наличие песка обязательно в каждом лабораторном помещении. Песок хранят в ящиках, снабженных совком.
3. Для тушения твердых и жидких веществ, не вступающих во взаимодействие с водой, и в первую очередь – для тушения нефтепродуктов в лаборатории можно использовать воздушно-пенные огнетушители ОВП-10.

Порошковые огнетушители (ОП-5, ОП-10) являются одними из самых эффективных средств пожаротушения. Они не повреждают оборудование, нетоксичны и неэлектропроводные и предназначены для тушения твердых веществ, жидких веществ (в том числе ГЖ и ЛВЖ), газообразных веществ, электропроводов и электрооборудования, находящихся под напряжением до 1000 вольт.

4.5 Нормы и требования, ограничивающие воздействие процессов производства и выпускаемой продукции на окружающую среду

Установка имеет следующие выбросы вредных веществ в атмосферу: выбросы вытяжной вентиляции, неплотности технологического оборудования.

Основными вредными веществами, выбрасываемыми в атмосферу являются углеводородные газы, катализаторная пыль, окись углерода, окислы азота, толуол, бензол.

Обеспечение величин вредных выбросов не более установленных норм является одним из основных критериев качества работы установки.

Выбросы через неплотности оборудования определяются условно, процесс ведется в герметически закрытой системе.

Содержание нефтепродуктов в сточных водах с установки не превышают допустимых значений [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования синтеза Фишера-Тропша на ультрадисперсном железосодержащем катализаторе при варьировании температуры и расхода исходной смеси газов. Составлен материальный баланс.

При анализе результатов было выявлено, что с увеличением температуры возрастает выход аренов, изоалканов, в то время как выход алкенов и циклоалканов снижается. Максимальный выход продуктов синтеза приходится на углеводороды с числом атомов углерода в молекуле 7-10.

Результаты термодинамических расчетов энергии Гиббса и констант равновесия показали, что возможно образование углеводородов из оксида углерода и водорода, при этом протекающие химические реакции являются необратимыми.

На основании анализа механизма синтеза Фишера-Тропша, полученных экспериментальных данных и термодинамических расчётов составлена совокупность брутто-реакций процесса образования алканов, алкенов, изоалканов, циклоалканов и аренов.

Сформирована кинетическая модель многокомпонентного процесса синтеза Фишера-Тропша на ультрадисперсном катализаторе. Особенностью данной модели является учёт распределений компонентов по числу атомов углерода в молекуле в различных гомологических группах. С использованием полученных экспериментальных данных были оценены значения кинетических констант.

Для расчета по математической модели кинетики синтеза Фишера-Тропша на ультрадисперсном железосодержащем катализаторе была разработана программа расчёта на языке Pascal.

Средняя погрешность, рассчитанная при сравнении полученных экспериментальных и расчётных данных, составила 4 %.

Степень превращения по монооксиду углерода возрастает при повышении температуры и времени контакта, при температуре 275 °С достигает 98 %.

Установлено, что на данном катализаторе состав жидких продуктов сильно отличается от ранее применяемых катализаторов содержанием изоалканов (17,6 % масс.), циклоалканов (4,2 % масс.) и аренов (10,5 % масс.).

Установлено, что с повышением температуры проведения синтеза Фишера – Тропша увеличивается выход углеводородов в гомологических рядах. Значительный рост наблюдается у алканов и изоалканов.

В разделе финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение определена ресурсная (ресурсосберегающая), финансовая, бюджетная, социальная и экономическая эффективность исследования. Бюджет затрат НИИ составил 7234109 руб.

В разделе социальная ответственность выполнен анализ вредных и опасных факторов, способов защиты людей, разработаны мероприятия в условиях чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера.

Список публикаций студента

1. А. В. Максимова, Д. В. Зайцев, Моделирование синтеза органических соединений из оксида углерода и водорода. // «XVII Международная научно-практическая конференция имени профессора Л. П. Кулёва студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке». – ТПУ, г. Томск, Россия. – 2016. – С. 647 .
2. А. В. Максимова, А. С. Екименко, И. В. Литвинец. Влияние ингибирующих присадок на процесс образования парафиновых отложений газоконденсата Уренгойского месторождения. // «XV Международная научно-практическая конференция имени профессора Л. П. Кулёва студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке». – ТПУ, г. Томск, Россия. – 2014. –С. 248.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Е. С. Сигида. Моделирование жидкофазного процесса синтеза Фишера-Тропша [Электронный ресурс] // Тезисы VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск: Изд-во ТПУ, 2006. Электронная версия печатной публикации. — Свободный доступ из сети Интернет. — Adobe Reader.
2. Russia top offender in gas-flare emissions [Электронный ресурс] // US study uses satellite images for findings: Copyright 2007 Globe Newspaper Company.
URL:http://www.boston.com/news/world/europe/articles/2007/06/21/russia_top_of_fender_in_gas_flare_emissions/.
3. Кравцов А.В., Левашова А.И., Ушева Н.В., Мойзес О.Е. Проблемы комплексного исследования синтеза Фишера -Тропша //Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Матер. научно-практ. конф. –Томск, 2002. –Т. 2. –с. 65–67.
4. Лapidус А. Л., Крылова А. Ю. О механизме образования жидких углеводородов из СО и Н₂ на кобальтовых катализаторах// Усп. хим., 2005, с. 634–645.
5. Химические вещества из угля. Под ред. Ю. Фальбе. Пер. с нем. /Под ред. И. В. Калечица — М.: Химия, 1980. — 616 с.
6. Химическая технология нефти и газа. Конспект лекций: учебное пособие / авторы сост.: Е.Н. Ивашкина, Е.М. Юрьев, А.А. Салищева; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 158 с.
7. Ушева Н.В. Моделирование процесса синтеза Фишера-Тропша: Методические указания к выполнению лабораторной работы по дисциплине «Моделирование многокомпонентных химических процессов» для студентов специальности 240802/Том. политехн. ун-т.- Томск, 2007. – 26 с.

8. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. -Москва: Химия, КолосС, 2004.— 456 с.

9. Ушева Н.В. Моделирование технологических режимов синтеза Фишера-Тропша [Электронный ресурс] / Н. В. Ушева, А.И. Левашова, О.Е. Мойзес, И.М. Федяева, А.В. Кравцов//Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]/ Томский политехнический университет (ТПУ). — 2004. —Т. 307, № 7. — [С. 93-95]. - Электронная версия печатной публикации.

URL:http://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Bulletin_TPU/2004/v307/i7/21.pdf - Свободный доступ из сети Интернет. - Adobe Reader.

10. Yijun Lu, Peizheng Zhou «Study on the product of fischer-tropsch synthesis over skeleton iron metal catalysts». Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 2003, 48(2), 560 p.

11. Ali Nakhaei Pour, Mohammad Reza Housaindokht, Sayyed Faramarz Tayyari, Jamshid Zarkesh. Fischer-Tropsch synthesis by nano-structured iron catalyst. [Manuscript received August 24, 2009; revised September 30, 2009]

12. Burtron H. Davis. Fischer–Tropsch Synthesis: Reaction mechanisms for iron catalysts. Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, 2540 Research Park Drive, Lexington, KY 40324, USA. Catalysis Today 141 (2009) 25–33.

13. Попок Е.В. Ультрадисперсные катализаторы синтеза углеводородов из СО и Н₂. [Электронный ресурс] // Тезисы научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология». Томск: Изд-во ТПУ, 2014. Электронная версия печатной публикации. — Свободный доступ из сети Интернет. — Adobe Reader.

14. Хроматограф «Кристалл 5000.1 газовый [Электронный ресурс] // Хроматографы хроматэк. Лабтех ISO 9001. URL:<http://www.labteh.com/productID13/>.

15. Хромато - масс- спектрометр «Кристалл 5000» с масс спектрометрическим детектором хроматэк [Электронный ресурс] // Хроматографы

16. Жоров Ю. М. «Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа». – Москва: Химия, 1995 – 466 с.
17. Сталл Д. Вестрам Э. Зинке Г. «Химическая термодинамика органических соединений». – МИР, 1971 – 806 с.
18. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.А. Гаврикова, Н.В. Шаповалова, Л.Р. Тухватулина, З.В. Криницына; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 36 с.
19. Кукин П. П., Лапин В. Л., Пономарев Н. Л., Сердюк Н. И. Безопасность жизнедеятельности. Безопасность технологических процессов и производств (Охрана труда): Учеб. Пособие для вузов. – 5-е изд., стер. М.: Высш. Шк., 2009. – 335 с.
20. Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ «О специальной оценке условий труда».
21. Федеральный закон от 22.07.2008 N 123-ФЗ (ред. от 13.07.2015) "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности".
22. Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок; приказ Минтруда России от 24.07.2013 N 328н, зарегистрировано в Минюсте России 12.12.2013 N 30593
23. Инструкция по устройству молниезащиты зданий, сооружений и промышленных коммуникаций СО 153-34.21.122-2003.
24. СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
25. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки: санитарные нормы СН 2.2.4/2.1.8.562-

- 96 утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России 31 октября 1996 г. № 36. Москва.
26. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий: санитарные нормы СН 2.2.4/2.1.8.566-96: утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России от 31 октября 1996 г. № 40. Москва.
27. ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
28. Технический регламент О безопасности средств индивидуальной защиты.
29. ГОСТ 12.1.005-88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
30. Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 - 2016 годы. Опубликовано 28 декабря 2013 в РГ.
31. Международный стандарт ICCSR-26000-2011. Социальная ответственность организации. Требования. - Взамен стандарта CSR/KCO – 2008. Утвержден и введен в действие Международным Комитетом по корпоративной социальной ответственности (ICCSR), протокол No2 от 03 марта 2011 г.
32. Victor R/ Ahon, Paulo L. C. Laga/ Kinetic rate of the fischer-Tropsch on a CO/Nb₂O₅ catalyst // Journal of Natural Gas Chemistry, 2006, P.307-312.
33. Branislav Todica, Tomasz Olewska, Nikola Nikacevicb, Dragomir B. Bukur // Modeling of Fischer-Tropsch Product Distribution over Fe-based Catalyst // The Italian Association of Chemical Engineering, 2013, P. 793-798.
34. Lee W. H., Bertolomew C. H. // Appl. Catal, 2009, v. 120, P. 256.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ



Таблица А.1 – Спецификация приборов и оборудования лабораторной каталитической установки

ПОЗИЦИЯ	ОБОЗНАЧЕНИЕ	НАИМЕНОВАНИЕ	ТЕХНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
ВЗ.	NV1H-3M-S316	Вентиль запорный	P _{max} =3000 psig; Ду=2,4mm
РПС N	Tescom 44-1812	Регулятор давления «после себя»	P _{вх} =200 атм; P _{вых} =до 170 атм
Ф	M-411-13-00-V	Противопыльный фильтр	P _{max} =100 бар; 2,0µm
РРГ1	Bronkhorst	Регулятор расхода газа (H ₂)	V=10...500 нмл/мин; P _{max} =90 бар
РРГ2	Bronkhorst	Регулятор расхода газа (CO)	V=10...500 нмл/мин; P _{max} =90 бар
БПИ	E-7500-13-RAA	Блок питания/управления/индикации	100...240Vac; 0...5Vdc;
НЖ	"Аквион ", сер. II, SS	Насос жидкостной	V=0,01...9,9 МЛ/мин; P _{max} =420 бар
МО	WIKA 111.10.050	Манометр показывающий (0-100) бар	0-100 бар, D= 60мм
КЗ.N	10V2071 AE	Клапан запорный Autoclave Eng.	P _{max} =15000 psig; Ду=2,4mm
КР.N	10V2081 AE	Клапан регулир. Autoclave Eng.	P _{max} =15000 psig; Ду=2,4mm
ОК	CV1H-3M-S316	Клапан обратный	P _{откр} =10 psig P _{max} =100 бар
ПК	RV2-H6M-S316	Клапан предохранительный	P _{рег} =(51...103) бар; Ду=4,8mm
Р1	ИК 06-14.00.СВ	Реактор каталитический	P _{max} =100 бар; T _{max} =700С; V _{кат} =2-7,0 см ³
МРТ	Термодат 19ЕЗ	Регулятор температуры с программированием, 4-е канала	P _{нагр} =800Wt
ТБ	ИК	Термобокс с калорифером	600мм*400мм*350мм T _{max} =170С;
ДД	dV-2PS Keller	Цифровой датчик давления	0...200,0 кг/см ² ; Кл=0,5
Х	ИК 75.00.00 СВ	Холодильник прямоточный	P _{макс} =150атм; T _{макс} =200 С;
СВД	ИК Т1-51.00.СВ	Сепаратор высокого давления	P _{макс} =100атм; V ₁ =10см ³ ; V ₂ =80см ³ ;
РДС	GO BR-60 Series	Регулятор давления «до себя»	P _{рег} =3,0... 140 бар.
МП	WIKA 111.10.050	Манометр показывающий (0-100 бар)	0-100 бар, D= 100мм; Кл=0,4
ПАС	Logo Siemens	Прибор аварийной сигнализации	3 автономных канала
Кр-Д1	Кр-Д1-6/2	Кран-дозатор 6/2	6 ходов, 2 положения P _{max} =3 атм
ТВ	ВТ4	Термостат водяной	V=4 Л; T=+30...+200С
ТЕ	9608ТХА	Гибкая термопара ТХА (0-1200 С)	T=0-1200С, Ø=1,6мм; L=500mm

Приложение Б – Кинетические зависимости продуктов синтеза

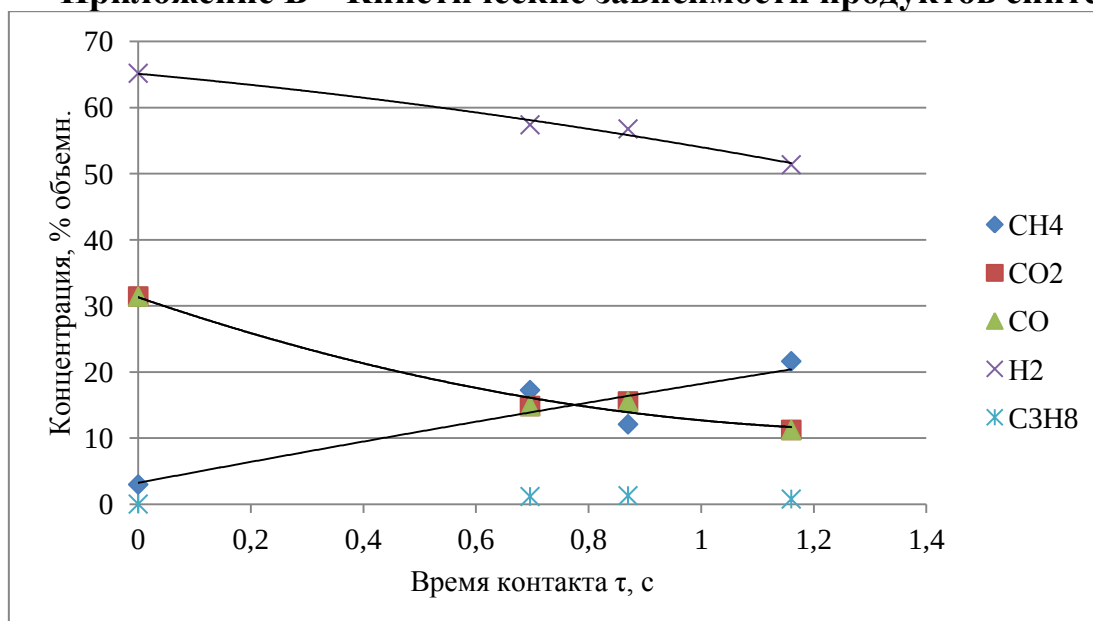


Рисунок Б.1 – Зависимость состава газообразных продуктов синтеза от времени контакта при 270 °C

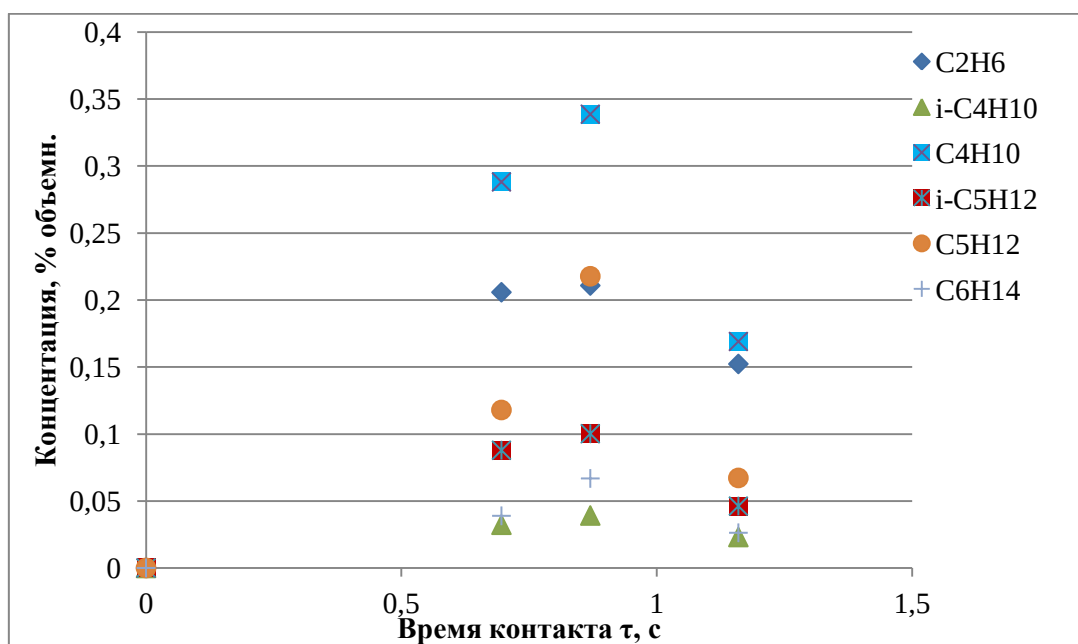


Рисунок Б.2 – Зависимость состава газообразных продуктов синтеза от времени контакта при 270 °C

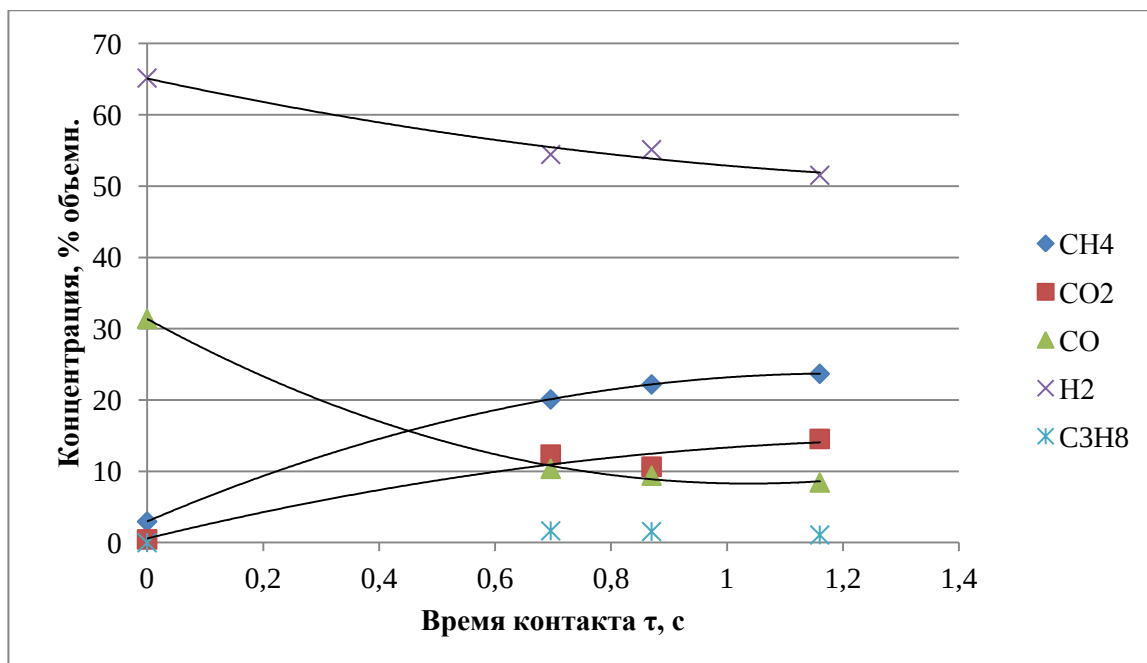


Рисунок Б.3– Зависимость газообразных продуктов синтеза от времени контакта при 280 °С

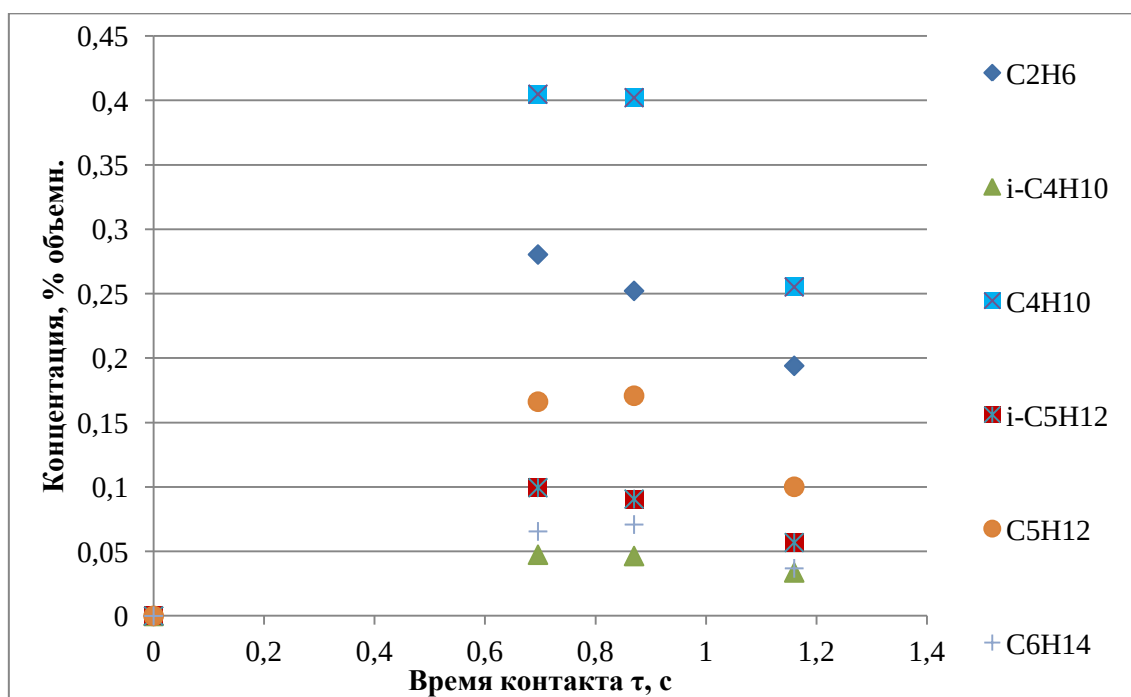


Рисунок Б.4 – Зависимость газообразных продуктов синтеза от времени контакта при 280 °С

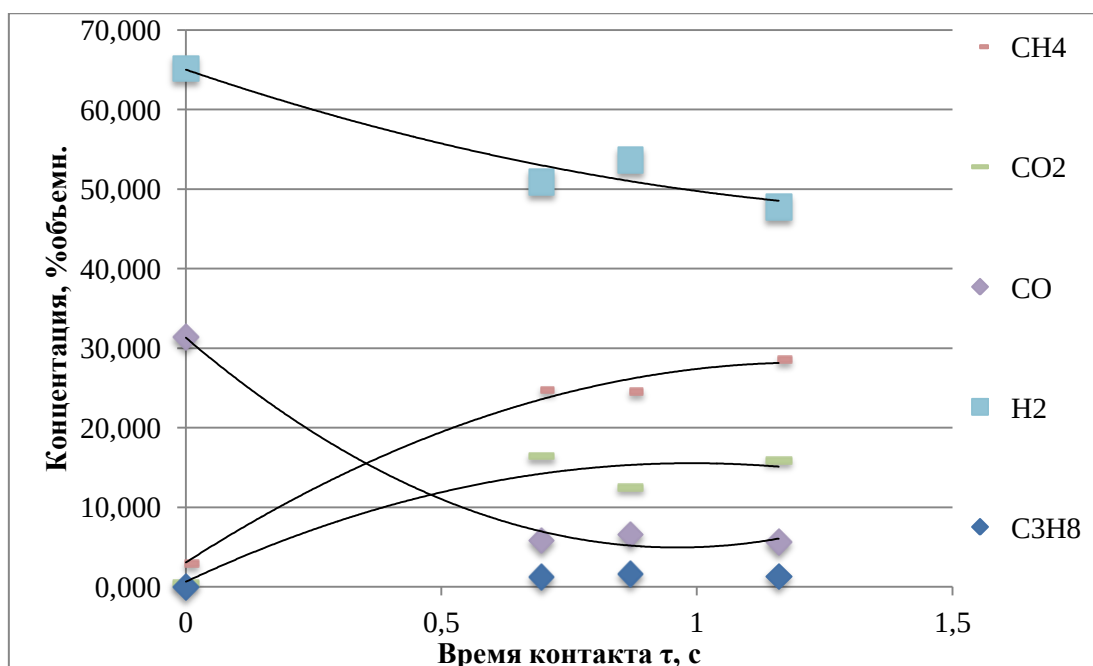


Рисунок Б.5 – Зависимость газообразных продуктов синтеза от времени контакта при 290 °С

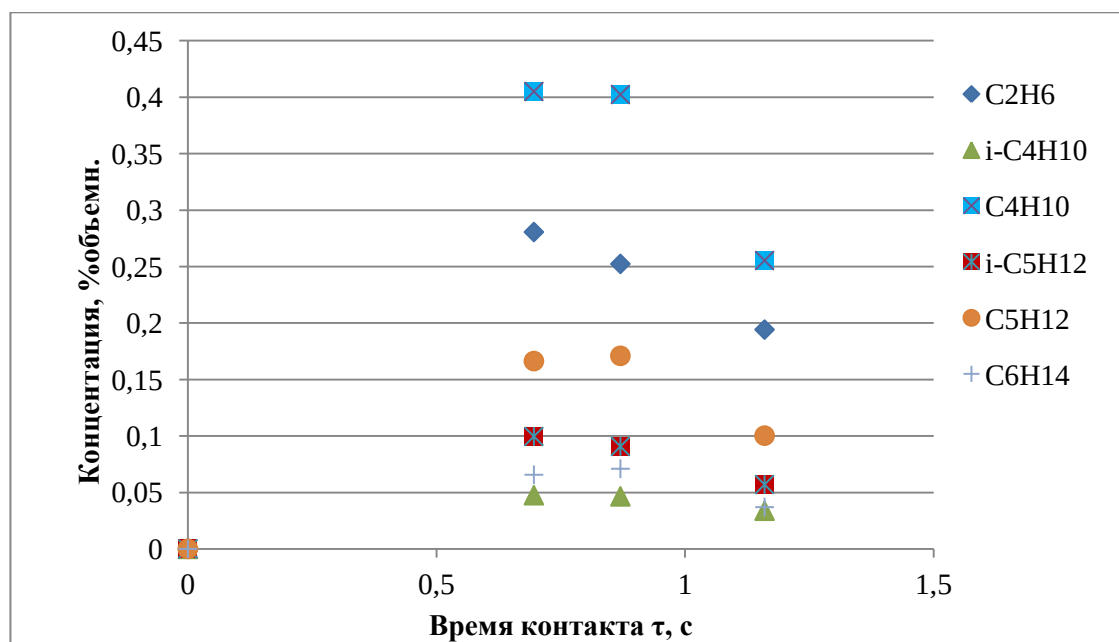


Рисунок Б.6 – Зависимость газообразных продуктов синтеза от времени контакта при 290 °С

Приложение В – Результаты термодинамических расчётов

Таблица В.1 - Значения Энергии Гиббса веществ, кДж/моль

Число атомов углерода в молекуле	Значения энергии Гиббса веществ, кДж/моль					
	Алканы		Изоалканы		Алкены	
1	х		х		х	
2	х		х		х	
3	пропан	50,55	х		пропен	102,82
4	бутан	82,43	i-бутан	82,58	t-бутен-2	131,36
5	пентан	117,16	i-пентан	112,14	t-пентен-2	163,10
6	гексан	151,06	2-метилпентан	148,14	с-гексен-3	202,55
			3-метилпентан	151,38		
7	гептан	185,10	2-метилгексан	182,34	с-гептен-3	239,38
			3-метилгексан	182,67		
8	октан	219,47	2-метилгептан	218,78	t-октен-2	273,71
			3-метилгептан	218,11		
			4-метилгептан	223,25		
			4-метилоктан	251,62		
9	нонан	253,80	2-метилоктан	251,69	t-нонен-3	308,06
			3-метилоктан	251,62	t-нонен-2	314,16
10	декан	288,13	3-метилнонан	286,07	O-с10-2	342,37
					декен-7	351,06
11	додекан	322,44	х	х	О-11	376,70
			х			
12	ундекан	356,81	I-с12	356,81	х	
13	тридекан	391,12	I-с13	391,12	х	
14	тетрадекан	425,45	х		х	
15	пентадекан	459,75	х		х	

Продолжение таблицы В.2 - Значения Энергии Гиббса веществ, кДж/моль

Число атомов углерода в молекуле	Значения энергии Гиббса веществ, кДж/моль		
	Ароматические углеводороды		Нафтенy
5	x		циклопентан 198,32
6	бензол 173,98		метилциклопентан 208,15 циклогексан 206,05
7	толуол 189,15		этилциклопентан 215,59
8	о-ксилол 255,50		1-этил-2-метилциклопентан 242,03 1,3-диметилциклогексан 288,03 1,4-диметилциклогексан 273,06 этилциклогексан 288,07
9	i-пропилбензол 240,53 1,3,5-триметилбензол 268,53		n-бутилциклопентан 248,18 1-метил-4t-этилциклогексан 312,03
10	1,2,4,5-тетраметилбензол 322,92 нафталин 274,18		N-c10-1 342,06
11	1-метил-3-n-бутилбензол 322,92 А-c11 300,95		N-c11-1 371,09
12	1-бутил-3,5-диметилбензол 272,15		x

Таблица В.3 - Значения констант равновесия реакций

Число атомов углерода в молекуле	Значения констант равновесия углеводородных групп					
	Алканы		Изоалканы		Алкены	
3	пропан	3,28	х		пропен	2,65
4	бутан	3,47	i-бутан	3,43	t-бутен-2	3,00
5	пентан	3,61	i-пентан	3,54	t-пентен-2	3,24
6	гексан	3,74	2-метилпентан	3,71	с-гексен-3	3,37
			3-метилпентан	3,69		
7	гептан	3,85	2-метилгексан	3,82	с-гептен-3	3,50
			3-метилгексан	3,82		
8	октан	3,95	2-метилгептан	3,91	t-октен-2	3,64
			3-метилгептан	3,89		
9	нонан	4,05	2-метилоктан	4,00	t-нонен-3	3,75
			3-метилоктан	4,01	t-нонен-2	3,75
10	декан	4,13	3-метилнонан	4,09	О-с10-2	3,86
					декен-7	3,85
11	додекан	4,21	х		О-11	3,95
			х			
12	ундекан	4,28	I-с12	4,23	х	
13	тридекан	4,35	I-с13	4,29	х	
14	тетрадекан	4,41	х		х	
15	пентадекан	4,47	х		х	

Продолжение таблицы В.4 - Значения констант равновесия реакций

Число атомов углерода в молекуле	Значения констант равновесия углеводородных групп		
	Ароматические		Нафтенy
5	x		циклопентан 2,88
6	бензол 3,56	метилциклопентан 3,33 циклогексан 3,34	
7	толуол 3,79	этилциклопентан 3,65	
8	о-ксилол 3,73	1-этил-2-метилциклопентан 3,80 1,3-диметилциклогексан 3,55	
9	i-пропилбензол 4,05 1,3,5-триметилбензол 3,94	n-бутилциклопентан 4,02 1-метил-4t-этилциклогексан 3,73	
10	1,2,4,5-тетраметилбензол 3,94 нафталин 4,13	N-c10-1 3,86	
11	1-метил-3-n-бутилбензол 4,16 A-c11 4,23	N-c11-1 3,98	
12	1-бутил-3,5-диметилбензол 4,30	x	

Приложение Г – Расчёт в среде программирования Gaussian

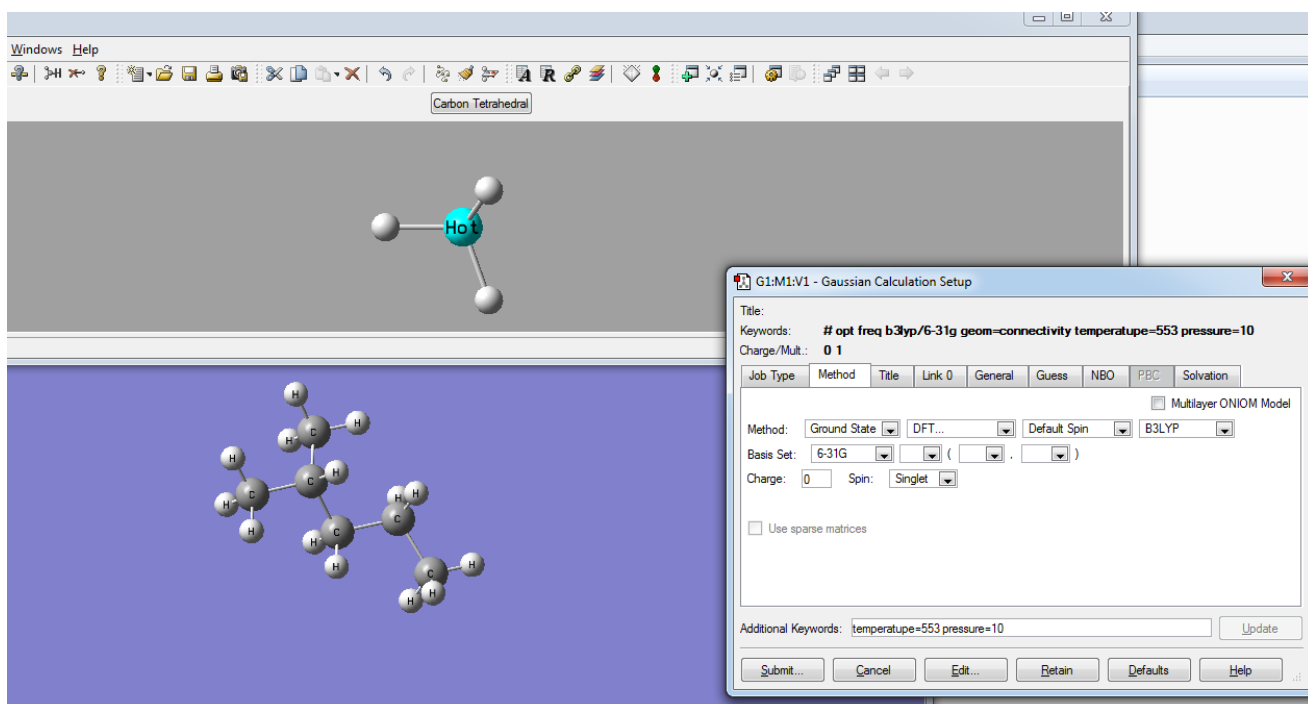


Рисунок Г.1 – Рабочая среда в программе расчёта «Gaussian»

Приложение Ж - Расчет выхода продуктов синтеза Фишера-Тропша на ультрадисперсном железном катализаторе в среде программы Pascal

Приложение 3 – Английская часть

Раздел 1.1 Химизм процесса
Раздел 1.2 Механизм синтеза из CO и H₂
Раздел 1.3 Кинетические модели процессов из CO и H₂

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2 КМ41	Максимова Анастасия Викторовна		

Консультант кафедры ХТТ и ХК:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ХТТ и ХК	Ушева Наталья Викторовна	к.х.н., доцент		

Консультант – лингвист кафедры ИЯПР:

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

1.1 Chemistry process

Fischer-Tropsch synthesis is an industrially important process for the conversion of syngas (H_2/CO) derived from carbon sources such as coal, peat, biomass, and natural gas into hydrocarbons and oxygenates. Fischer-Tropsch synthesis product consists of a complex multicomponent mixture of linear and branched hydrocarbons and oxygenated compounds. Fuels produced by the Fischer-Tropsch synthesis are of a high quality due to a very low aromatic and zero sulfur content. Considerable progresses have been made in the past two decades on the development of more active and selective cobalt and iron catalysts and more effective reactor/process technologies. Iron based catalyst systems have remained a preferred choice in commercial Fischer-Tropsch synthesis plants due to low cost and tendency to yield high amounts of olefines in hydrocarbon distribution. But it is well known that low product selectivity, catalyst agglomeration and sintering limit use of the iron catalysts in high temperate operations. Recent studies showed nanosized iron particles were essential to achieve high Fischer-Tropsch synthesis activity [11].

In the literature it is stated that primary alcohols and /or alpha olefins may also be primary synthesis products. Some researchers have proposed the possible mechanism steps of olefins and oxygenates formation. By far the oxygenates are believed by most people as primary products and sequentially being converted to hydrocarbons. While some authors would accept the point that oxygenates, including normal alcohols, are formed via side reactions [10].

It should be noted, however, that the actual composition of CO and H_2 products of the hydrocarbon synthesis differs substantially from the equilibrium. Fischer - Tropsch process is a kinetically controlled process, and the distribution of products is influenced by the nature of the catalyst and synthesis conditions.

1.2 Mechanism of synthesis of CO and H_2

The lack of consensus on the mechanism of formation of hydrocarbons from $CO + H_2$ is primarily due to the fact that the synthesis of hydrocarbons from CO

and H₂ is a complex catalytic process involving a large number of series and parallel reactions [4].

1. Proposed More Fischer and Tropsch carbide mechanism involving the dissociation of CO to form metal carbides on the surface of the catalyst and their subsequent hydropolymerization in the hydrocarbon chain [7].

In his book, Fischer described the work that preceded their publication in scientific journals, and he suggested a number of possible mechanisms for the reaction. These were [12]:

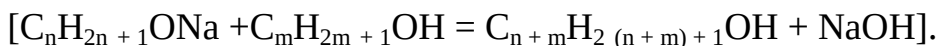
- Formation of formaldehyde in contact with a metal hydrogen carrier:



- Modification of the reaction (1) - in the presence of alkali or salt, the following conversion:



- Synthesis of aldehydes by sealing - higher alcohols. Similarly aldolisation is known to contribute in the presence of alkali.
- Synthesis of higher alcohols by dehydration



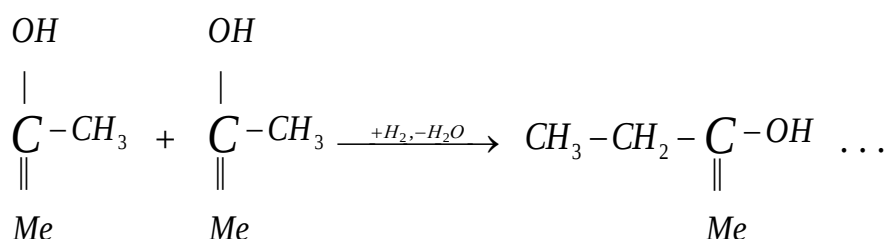
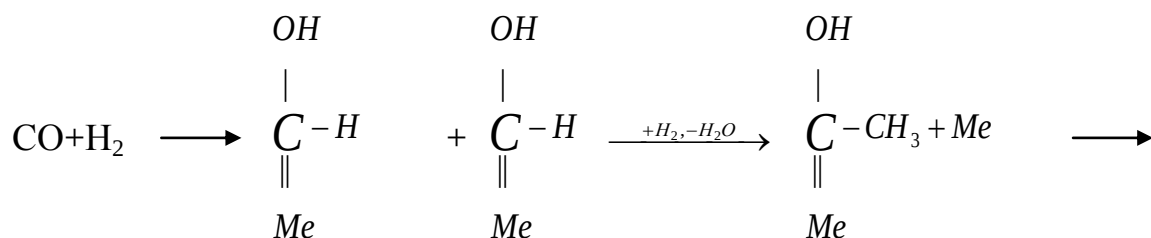
Thus, to explain his early results where oxygenates were the dominant products, Fischer did not support a carbide mechanism, his support for that mechanism only came after results showed that hydrocarbons could be the dominant products. Thus, by 1926 Fischer and Tropsch suggested that the carbide mechanism whereby carbides that were formed from the synthesis gas were then hydrogenated to methylene groups. These methylene groups could polymerize to form hydrocarbon chains that desorb from the surface as saturated and unsaturated hydrocarbons [12].

At the end of this period a more detailed carbide mechanism was introduced by Craxford and Rideal. In this mechanism, the CO is adsorbed on the surface and dissociates, in the presence of hydrogen, by forming water or CO₂ which rapidly desorbs, and chemisorbed carbon is formed. The carbon is subsequently hydrogen-

ated to form chemisorbed CH_2 which oligimerizes to produce higher carbon number hydrocarbons by the reactions shown below [12].

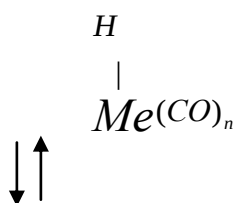
This mechanism explains the formation of oxygen-containing compounds which are present in the synthesis products on iron catalysts.

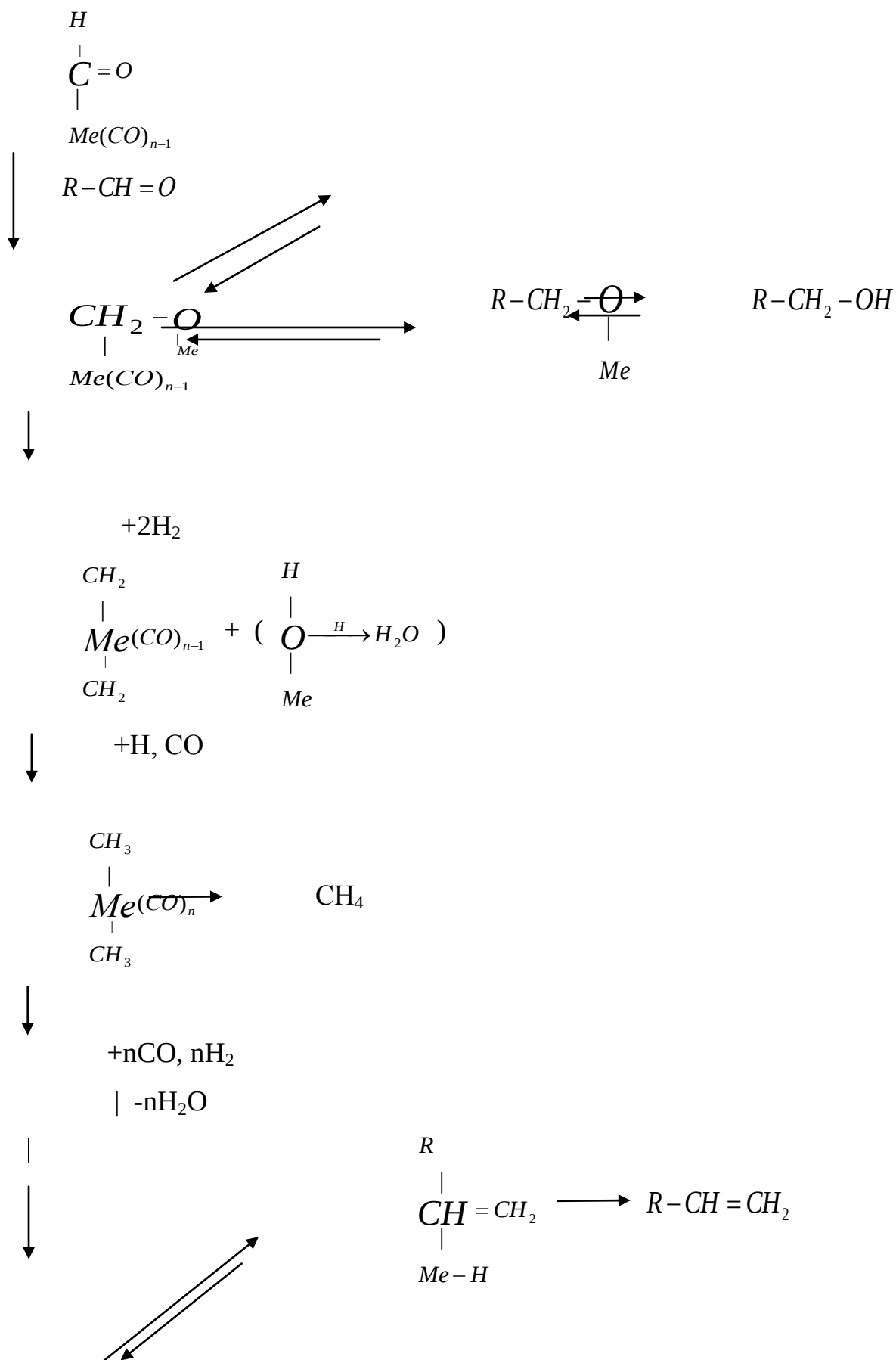
2. The reaction sequence for the Anderson-Emmett mechanism begins with the formation on the catalyst surface of the primary complex enol CHOH , then polycondensation occurs [7].

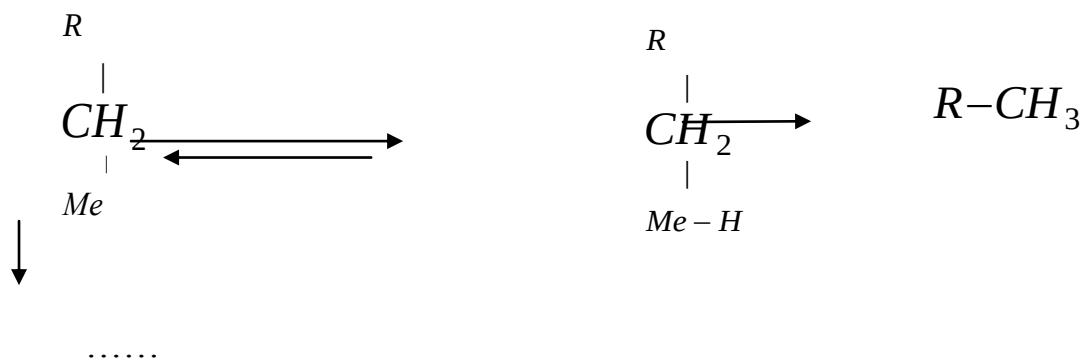


The majority of researchers prefer this mechanism currently. It can explain the formation of oxygen-containing compounds. However, this mechanism is not free of certain critical values. It is still not able to explain why alcohol can trigger the synthesis, but it is not obviously able to participate in the growth of the chain due to dehydration condensation reaction [7].

3. Pichler and Schultz proposed mechanism by which synthesis is initiated by turning CO place of the metal-hydrogen and extends further inclusion of carbon monoxide in place of the metal - alkyl group.

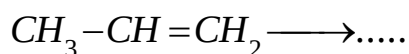
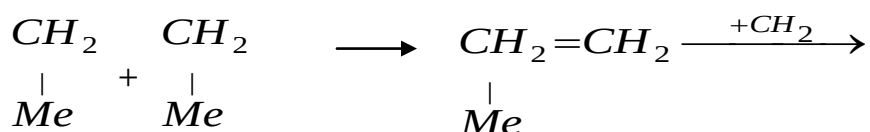
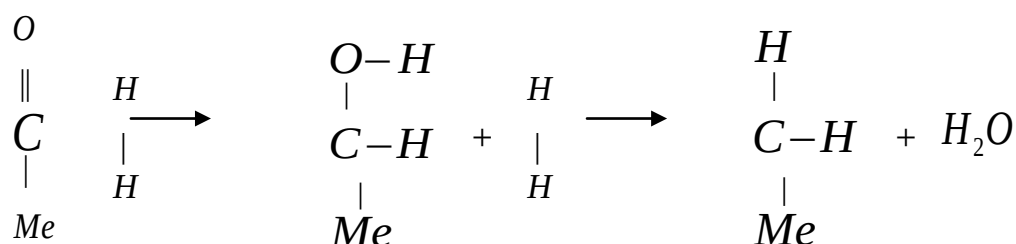




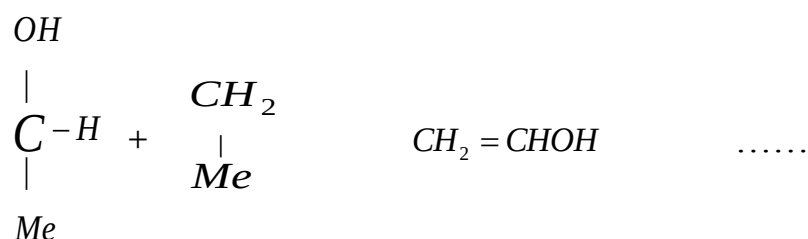


This mechanism can explain almost all of the available experimental data. Controversial point is the initiation stage, ie the inclusion of CO in place of the metal - hydrogen is relatively difficult to implement. According to the research, many factors lead to the fact that CO is the most likely component involved in the growth of the chain, and the introduction of CO is considered as the most likely chain growth stage [7].

4. As another possibility chain growth polymerization of CH_2 groups may be considered



the formation of oxygen-containing compounds



It is now believed that the mechanism of organic compounds synthesis from CO and H₂ consists of the following steps:

- 1) adsorption of the reactants on the catalyst surface,
- 2) formation of active species,
- 3) the growth of the hydrocarbon chain,
- 4) open circuit,
- 5) the desorption products from the catalyst surface,
- 6) secondary products adsorbed on the catalyst surface,
- 7) secondary, side reactions.

1.3 Kinetic models of processes of CO and H₂

The complexity of the reaction occurring in the Fischer-Tropsch synthesis, and a large number of factors affecting them (pressure, temperature, composition of feed gas, contacting time, etc.) creates some difficulties in the construction of the kinetic model. Creation of a universal equation for Macrokinetic Fischer-Tropsch reaction is impossible. It has its own equations, which are valid only for the organic range of parameters for each type of catalyst and process [7].

Rate of Fischer-Tropsch reaction with cobalt catalysts is calculated by the following equation [7].

$$r = k \frac{P_{H_2}^2}{P_{CO}} \quad (5)$$

where k - the overall reaction rate constant.

For precipitated iron catalysts semi-empirical rate equation is suggested

$$r = k \frac{P_{H_2}^m}{P_{CO}} \cdot \frac{1}{1 + K \left[\frac{P_{CO} + P_{H_2O}}{P_{CO} + P_{H_2}} \right]^n} ; \quad (6)$$

$$r = k \frac{P_{H_2}}{P_{CO}} \cdot \frac{1}{1 + K(P_{CO_2} + P_{H_2O})^\alpha}, \quad (7)$$

where k - rate constant;

K - constant of adsorption;

$P_{co}, P_{H_2}, P_{CO_2}, P_{H_2O}$ - Partial pressure of carbon monoxide, hydrogen, carbon dioxide, and water;

$$m=1 \div 2; n=4 \div 7.$$

Good describes the experimental data in a wide range of operating conditions for the different iron catalysts equation proposed by Anderson:

$$r = k \frac{P_{H_2}}{1 + b \frac{P_{H_2O}}{P_{CO}}}, \quad (8)$$

where k - rate constant;

b - adsorption coefficient;

$P_{co}, P_{H_2}, P_{H_2O}$ - the partial pressure of components.

If we consider that the growth of the hydrocarbon chain and desorption of both saturated and unsaturated hydrocarbon molecules take place via the formation of primary chemisorbed complex, the kinetics of the formation of olefins and paraffins is determined by the initial stages of the initiation of the hydrocarbon chain. [7].

Therefore, in describing the velocity of accumulation for olefin and paraffin hydrocarbons synthesis from CO and H₂ on Fe - catalysts the following expression was used:

$$W_1(n) = \frac{R(n) \cdot C_{CO} \cdot C_{H_2}}{C_{CO} + b \cdot C_{H_2O}}. \quad (9)$$

The following kinetic expression was obtained for the dehydrogenation of olefinic hydrocarbons:

$$W_2(n) = \frac{R \cdot C_{C_nH_{2n}} \cdot C_{H_2}}{C_{CO} + b \cdot C_{H_2O}}. \quad (10)$$

To describe the conversion reaction that occurs at the oxidized catalyst centers and plays a significant role in the synthesis Temkin - Kulkova equation was used:

$$W_3(n) = \frac{R \cdot C_{CO} \cdot C_{H_2O} - Kp^{-1} \cdot C_{H_2} \cdot C_{CO_2}}{A \cdot C_{H_2O} \cdot C_{CO_2}} . \quad (11)$$

In the above equations $W_1(n), W_2(n), W_3(n)$ - the rate of formation of alkanes, alkenes, and reactions of hydrogenation conversion, respectively, A, b - adsorption coefficients.