

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, специализация Процессы и аппараты химической технологии
Кафедра Химической технологии топлива и химической кибернетики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Изучение каталитической активности ультрадисперсных порошков в процессе синтеза Фишера - Тропша

УДК 665.652.72:669.12-492.3

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ5А	Григорьева Анастасия Валерьевна		

Руководитель

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

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

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

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ассистент	Немцова О.А.			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

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

Планируемые результаты обучения по ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
Профессиональные компетенции	
P1	Разрабатывать новые технологические процессы, использовать новое оборудование химической технологии, проектировать объекты химической технологии в контексте предприятия, общества и окружающей среды
P2	Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, выводить на рынок новые материалы
P3	Уметь применять знания в области процессов химической технологии для анализа и решения производственных задач
P4	Использовать новейшие достижения химической технологии
P5	Находить организационно – управленческие решения в производственных ситуациях
Универсальные компетенции	
P6	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности
P7	Эффективно работать индивидуально, в качестве члена и руководителя группы, состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности
P9	Демонстрировать глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах устойчивого развития

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



Институт *природных ресурсов*

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

Кафедра *Химической технологии топлива и химической кибернетики*

УТВЕРЖДАЮ:
 Зав. кафедрой

 (Подпись)
 (Ф.И.О.)

 (Дата)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

<i>Магистерской диссертации</i>
<small>(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)</small>

Студенту:

Группа	ФИО
<i>2КМ5А</i>	<i>Григорьева Анастасия Валерьевна</i>

Тема работы:

<i>Изучение каталитической активности ультрадисперсных порошков в процессе синтеза Фишера-Тропша</i>
--

Утверждена приказом директора (дата, номер)	от <u>31.01.2017 г. №421/с</u>
---	--------------------------------

Срок сдачи студентом выполненной работы:	22 мая 2017 г.
--	----------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>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></p>	<p>Электровзрывные катализаторы на основе железа для синтеза углеводородного сырья из (CO + H₂), полученные в атмосфере различных газов (CO, CO₂, N₂):</p> <ul style="list-style-type: none"> • исследование каталитической активности образцов катализатора в различных технологических условиях; • Определение общей степени конверсии монооксида углерода. • качественный и количественный анализ полученных жидких продуктов синтеза методом хроматографии; • изучение механизма синтеза жидких
---	--

	углеводородов на поверхности катализатора с помощью квантово-химических методов расчета;
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов (аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).	Аналитический обзор по использованию нетрадиционных катализаторов (электровзрывных, плазмохимических) в синтезе углеводородного сырья. Обзор реализованных в промышленности технологий синтеза углеводородов из CO и H ₂ .
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)	Конструкции реакторных устройств, реализованных в промышленности
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов)	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	
Социальная ответственность	
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	

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

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент. каф. ХТТ и ХК	Попок Е.В.	к.т.н.		15.02.17 г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2KM5A	Григорьева А.В.		15.02.17 г.

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

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ5А	Григорьевой Анастасие Валерьевне

Институт	Природных ресурсов	Кафедра	ХТТ и ХК
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	Энерго-и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:	1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>
	2. <i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>
	3. <i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>

Перечень графического материала:

1. *Оценка конкурентоспособности технических решений*
2. *Диаграмма Исикавы*
3. *График проведения и бюджет НИ*
4. *Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ*

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницына З.В.	к.т.н.		15.02.2017

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ5А	Григорьева. А.В.		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ5А	Григорьевой Анастасие Валерьевне

Институт	Природных ресурсов	Кафедра	ХТТ и ХК
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии.

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<ul style="list-style-type: none"> – 1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения 	В качестве объекта исследования были выбраны ультрадисперсные катализаторы синтеза Фишера-Тропша.
--	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<ul style="list-style-type: none"> – 1. Производственная безопасность – 1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: <ul style="list-style-type: none"> – 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: <ul style="list-style-type: none"> – 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). 	<p>1. Производственная безопасность; Анализ выявленных вредных факторов:</p> <ul style="list-style-type: none"> а) шумы и вибрации б) освещенность в) микроклимат <p>1.2. Анализ электробезопасности на рабочем месте; Анализ пожаровзрывобезопасности рабочего места; Анализ термических опасностей на рабочем месте.</p>
--	---

<ul style="list-style-type: none"> – 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. 	<p>2. Анализ воздействия на атмосферу.</p>
<ul style="list-style-type: none"> – 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. 	<p>3. Перечень возможных ЧС, при разработке и эксплуатации; Выбор наиболее типичной ЧС.</p>
<ul style="list-style-type: none"> – 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. 	<p>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности; Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства.</p>

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Немцова О.А.			15.02.2017

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ5А	Григорьева А.В		

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 122 с. основного текста, 19 рис., 20 табл., 93 источника литературы.

Ключевые слова: катализатор, синтез-газ, энергия связи, поверхностный механизм синтеза, квантово-химические методы расчетов.

Объектом исследования является железный катализатор синтеза Фишера-Тропша, полученный методом электрического взрыва проводника в среде окиси углерода.

Цель работы – изучение каталитической активности ультрадисперсного железного катализатора, полученного методом электрического взрыва, в синтезе жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша, а также анализ механизма образования ароматических углеводородов.

В процессе исследования проводились приготовление ультрадисперсного порошка железа с последующим таблетированием и изучением поверхности, испытание образца катализатора на лабораторной установке при различных условиях, исследование продуктов реакции методами капиллярной хроматографии, квантово-химические расчеты поверхностных структур

В результате исследования были получены данные об активности электровзрывного железного катализатора, зависимости выхода продуктов и их состав от условий процесса,, основные энергетические параметры поверхностных соединений.

Область применения – химическая промышленность, выпускающая продукцию по методу Фишера-Тропша или иное производство, использующее GTL-технологии.

Оглавление

Введение.....	11
1. Теоретическая часть.....	13
1.1. Современные технологии.....	13
1.2. Катализаторы синтеза жидких углеводородов.....	17
1.2.1. Современные исследования катализаторов синтеза жидких углеводородов.....	22
1.3. Химизм процесса.....	25
1.4. Типы реакторов для реализации синтеза Фишера-Тропша.....	29
1.4.1. Реакторы со стационарным слоем катализатора (применяются во всех поколениях технологии).....	30
1.4.2. Реакторы с суспендированным слоем катализатора (трехфазные реакторы) особенность 3-го поколения.....	33
1.4.3. Реакторы с псевдоожиженным слоем катализатора - типичны для 2-го поколения.....	36
1.5. Определяющая роль синтеза Фишера – Тропша.....	37
1.6. Установки процесса синтеза Фишера-Тропша.....	42
1.7. Сырье для процесса. Вчера и сегодня.....	50
1.8. Продукты процесса и их основные характеристики.....	51
1.9. Квантово-химические методы расчета.....	53
2. Экспериментальная часть.....	60
2.1. Описание объекта исследования.....	60
2.2. Аппаратурное оформление.....	63
2.3. Проведение эксперимента.....	68
3. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	78
3.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования.....	78
3.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	79
3.1.3. Диаграмма Исикава.....	80
3.1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	81
3.2. Планирование управления научно-техническим проектом.....	81
3.3. Контрольные события проекта.....	84
3.4. План проекта.....	84
3.5. Бюджет научного исследования.....	86
3.6. Организационная структура проекта.....	95
3.6.1. Матрица ответственности.....	95
4. Социальная ответственность.....	99
4.1.1. Производственная безопасность.....	99
4.1.2. Анализ выявленных вредных факторов.....	99
4.1.3. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и	102

эксплуатации.....	
4.2. Экологическая безопасность.....	105
4.2.1. Анализ воздействия на атмосферу.....	105
4.3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	106
4.3.1. Перечень возможных ЧС, при разработке и эксплуатации.....	107
4.3.2. Выбор наиболее типичной ЧС.....	107
4.4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	107
4.4.1. Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства.....	110
Выводы.....	112
Список литературы.....	114
Приложение А.....	124

Введение

Получение углеводородов из CO и H₂ (синтез Фишера-Тропша) является актуальным направлением развития нефтехимии, интерес к которому существенно возрос в последнее десятилетие. Это связано с возможностью получения синтез-газа (смеси CO и H₂) из разнообразных сырьевых источников: природного и попутного газа, в том числе с удаленных и малых месторождений, тяжелых нефтяных остатков, угля, торфа, биомассы и др. Перспективность синтеза Фишера-Тропша (СФТ) связывают и с возможностью получения синтез-газа из возобновляемых и бросовых ресурсов, таких как отходы сельского и лесного хозяйства, бытовой мусор.

Сегодня производство синтез-газа постоянно совершенствуется, поскольку востребованность данного сырья неизменно растет с каждым годом. В настоящее время учеными разрабатываются проекты подземной газификации угля, то есть планируется, что получение синтез-газа будет происходить непосредственно в пласте угля глубоко под землей. Интересен тот факт, что подобную идею уже высказывал известнейший русский ученый Д.И. Менделеев, причем более 150 лет назад.

Также благодаря современным разработкам сегодня синтез-газ научились получать газификацией не только угля и нефти, но и более нетрадиционных источников углерода, вплоть до бытовых и сельскохозяйственных отходов. Таким образом, сегодня мусороперерабатывающие заводы способны добывать такое ценное сырье как синтез газ в процессе утилизации отходов.

В нефтегазовой отрасли, как и в целом по России, необходимо скорейшее решение ряда принципиальных задач. К их числу относится обеспечение стабилизации и последующего коренного улучшения состояния окружающей среды за счет «экологизации» экономической деятельности, т.е. ввод хозяйственной деятельности в пределы емкости

экосистем на основе массового внедрения энерго- и ресурсосберегающих технологий, внедрение системы экологического управления и менеджмента, включающей в себя создание такого механизма, который целенаправленно будет ориентировать все субъекты предпринимательства на соблюдение природоохранных требований, требуется системный подход, оптимизирующий весь материально-производственный цикл - от сырья до готового продукта и утилизации отходов производства. Этот цикл должен включать в себя создание замкнутой промышленной схемы малоотходного и экологически приемлемого производства.

Целью данной работы является изучение каталитической активности ультрадисперсного железного катализатора, полученного методом электрического взрыва, в синтезе жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша, а также анализ механизма образования ароматических углеводородов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- Приготовление образца катализатора методом электрического взрыва и брикетирования с применением связующего.
- Изучение активности образцов на каталитической установке.
- Анализ жидких продуктов синтеза.
- Изучение влияния технологических условий на процесс синтеза.
- Изучение механизма образования ароматических соединений с применением методов квантовой химии.

1. Теоретическая часть

1.1. Современные технологии

Семейство технологий получения синтетических топлив из углеродсодержащего сырья известно под общим названием GTL, что можно вольно перевести как «все, что угодно, - в жидкий продукт». Такая технология предполагает получение синтетического жидкого топлива высокого качества и объединяет в себе три частные технологии, отличающиеся друг от друга видом используемого сырья. GTL (Gas to liquids) - источником сырья является газ (природный, попутный нефтедобычи, сланцевый и т.д.)

GTL представляет собой редкий пример технологии, научные основы которой заложены около ста лет назад, и с того времени она рассматривается как перспективная и многообещающая, однако не способная найти путь к широкому внедрению в промышленность [1].

Интерес к GTL то вспыхивает, то угасает с периодичностью в несколько десятилетий, и в настоящее время мы наблюдаем очередное его возрождение. Такое изменение интереса связано, по нашему мнению, с появлением новых поколений технологии, которые, в свою очередь, реализуются благодаря новому витку развития научных и технологических возможностей. В то же время к появлению новых поколений GTL побуждают изменения в мировой и национальной энергетической конъюнктуре.

Технология GTL с использованием синтеза Фишера-Тропша состоит из трех стадий:

I стадия - получение синтез-газа (конверсия углеродсодержащего сырья в смесь водорода и монооксида углерода);

II стадия - получение синтетических углеводородов (синтез Фишера-Тропша);

III стадия - гидрокрекинг и/или гидроизомеризация продуктов, полученных на II стадии.

Технологическое решение I стадии определяется природой и составом сырья, которое необходимо переработать, и мольным соотношением $H_2:CO$, которое регламентируется II стадией и должно составлять около 2 (кобальтовые катализаторы) или ближе к 1 (железные катализаторы). Для получения синтез-газа углеродсодержащее сырье преобразуют в водород и монооксид углерода путем частичного окисления, парового риформинга или комбинации обоих процессов. Ключевым критерием использования того или иного процесса является соотношение водорода и монооксида углерода. Эта стадия наиболее затратная из всех: на ее долю приходится до 60 % капитальных и эксплуатационных вложений. При этом технические решения, применяемые на первой стадии, уже несколько десятилетий находятся в развитой промышленной стадии и в технологии GTL применяются только в качестве правильно подобранного стандартного компонента.

Технологическое решение II стадии зависит от характера получаемого продукта. Синтезом Фишера-Тропша можно получить только смесь углеводородов или углеводородов и кислородсодержащих соединений, состав которой определяется природой катализатора и условиями проведения процесса. В случае синтеза жидких углеводородов (так называемой синтетической нефти) процесс GTL сокращается на одну стадию. В случае получения преимущественно твердых углеводородов (так называемых восков) необходимо наличие III стадии. В настоящее время в промышленности реализованы только технологии с получением высокомолекулярных соединений. Вклад III стадии в стоимость технологии GTL составляет примерно 20 %.

Технологические решения III стадии широко известны, реализованы и легкодоступны на рынке технологий. В общих чертах стадия

представляет собой дополнительную переработку получаемых высокомолекулярных продуктов с целью получения жидких углеводородов бензиновой, керосиновой и дизельной фракций и основы для получения масел [1].

На сегодняшний день промышленная реализация синтеза Фишера-Тропша, представляет собой проекты GTL (gas-to-liquids), направленные на получение жидких углеводородов, в первую очередь, топливных фракций. Такие проекты в большинстве реализуются в странах Ближнего Востока.

По прогнозам энергетического агентства Energy International Agency, в ближайшее десятилетие Ближний Восток превзойдет другие места по внесению инвестиций в проекты GTL, увеличив их до 8 млрд долларов. И в 2021-2030 г. инвестиции ближневосточных стран достигнут 12 млрд долларов. [2].

Крупнейший в мире завод Огух GTL открыт в городе Рас-Лаффан состоялось в 2006 г. Завод принадлежит компаниям Qatar Petroleum (51%) и южноафриканской Sasol (49%). На предприятии в сутки вырабатывается 24 тыс. баррелей дизельного топлива, 9 тыс. баррелей нефти и 1 тыс. баррелей сжиженных нефтяных газов (LPG) [3].

Ещё один из самых крупных проектов открыт в Катаре, называется Pearl GTL. С правительством Катара подписано соглашение о разделе продукции, 100 % финансирования осуществляется концерном «Шелл». Комплекс перерабатывает 45 млн м³ газа в сутки для производства 140 тыс. баррелей синтетических жидких топлив в сутки [4].

Третий проект осуществляется компаниями Qatar Petroleum и ExxonMobil Qatar GTL Limited, по технологиям ExxonMobil. Его продуктивность составит 154 тыс. баррелей синтетических жидких топлив в сутки.

Наличие значительных запасов природного газа, как правило, является необходимым условием успешной разработки и развития GTL-проектов, так как очень высокие капитальные затраты требуют продолжительного периода промышленной эксплуатации. Кроме того, для GTL-производства крайне желательно функционировать при полной мощности для обеспечения экономической эффективности проекта. Поэтому наиболее значительные инвестиции в крупномасштабные GTL-проекты осуществляются в странах с существенной ресурсной базой природного газа, таких как Катар (27 трлн м³), Нигерия (6 трлн м³), Австралия (3 трлн м³), Малайзия (3 трлн м³).

В настоящее время Россия также заинтересована в строительстве заводов по производству синтетических жидких, хотя реализованного современного производства синтетических моторных топлив по технологии GTL в стране пока не существует.

Последующие стремления изучения синтеза углеводородов из CO и N₂ определяются огромной сырьевой базой этого процесса: разведанные запасы природного газа в энергетическом эквиваленте существенно превышают нефтяные.

Перспективы процесса Фишера-Тропша становятся более благоприятными, если нацеливаться на получение углеводородов, которые используются как сырье для последующих синтезов этилена, пропилена, бутиленов, ароматических углеводородов, α -олефинов и таких ценных продуктов как высокоплавкие твердые парафины и специальные растворители.

Благодаря возможностям GTL технологии можно предположить, что в ближайшее будущее большая часть добываемого в мире природного газа будет перерабатываться в синтетические углеводороды [5].

1.2. Катализаторы синтеза жидких углеводородов

Катализатор в процессе Фишера-Тропша является главным компонентом, который влияет на состав и качество продуктов синтеза. Выбор типа катализатора зависит, прежде всего, от потребностей рынка в конечных продуктах и исходного сырья[6].

Никелевые катализаторы активны преимущественно в реакции метанообразования и образуют большое количество летучих карбониллов (соединений с монооксидом углерода).

Рутениевые катализаторы характеризуются высокой полимеризующей способностью и активностью при низких (до 100°C) температурах. Сообщалось также, что в их присутствии возможно получение высокомолекулярных парафинов, однако необходимое для этого рабочее давление составляет 10-20 МПа. При низких давлениях доминирующим продуктом синтеза является метан. Позже было найдено, что типичное распределение продуктов синтеза Фишера-Тропша можно получить в присутствии рутениевого катализатора в более мягких условиях (0,1-0,2 МПа, $t = 200 \div 250^\circ\text{C}$) [1].

Железные катализаторы проявляют высокую активность в интервале температур 200-350°C при давлении 2-3 МПа. Обычно железные катализаторы позволяют синтезировать смеси с большим содержанием олефинов, разветвленных парафинов и кислородсодержащих соединений.

Так как гидрирующая функция кобальтовых катализаторов выше, чем железных, в их присутствии образуются главным образом парафины линейного строения.

В табл. 1.2 приведены некоторые характеристики активных металлов, которые могут быть использованы в качестве катализатора для синтеза Фишера-Тропша.

Самыми привлекательными на сегодняшний день для применения в промышленных масштабах являются катализаторы, содержащие в

качестве активного металла кобальт или железо. Выбор между железом и кобальтом зависит прежде всего от желаемого состава получаемых продуктов. Наиболее селективными катализаторами синтеза углеводородов топливного назначения по методу Фишера-Тропша считаются кобальтовые, так как в их присутствии практически не образуются кислородсодержащие и ароматические соединения. Кроме того, температура синтеза в присутствии железных катализаторов обычно выше (240-350°C), чем в присутствии кобальтовых (200-260°C). При температурах выше 250°C активно протекают реакции водяного газа и диспропорционирования CO. В результате реакции водяного газа образуется дополнительное количество водорода, поэтому при синтезе в присутствии катализаторов на основе железа соотношение $H_2:CO$ в среднем несколько ниже (не более 1,8), чем в присутствии кобальта (1,8-2). То есть железные катализаторы предпочтительнее использовать в процессах, где синтез-газ получают из угля, а кобальтовые - где из природного и попутного газа, широкой фракции легких углеводородов и т.п [1].

Таблица 1.2.1 Относительные характеристики металлов для синтеза Фишера-Тропша

Активный металл	Цена	Активность		
		в синтезе Фишера-Тропша	в реакции водяного пара	в реакции гидрирования
Ni	Высокая	Низкая	Низкая	Очень высокая
Fe	Низкая	Средняя	Средняя	Низкая
Co	Средняя	Средняя	Низкая	Средняя
Ru	Очень высокая	Высокая	Низкая	Средняя

Титан, ванадий, хром и марганец до настоящего времени не нашли применения в качестве основы катализаторов синтеза Фишера-Тропша, так как их оксиды при температуре, допускаемой при получении катализатора, трудно или совсем не восстанавливаются до металла. С

другой стороны, молибден образует карбид, который внедряется в решетку металла и при умеренной температуре может восстанавливаться [7].

В последние десятилетия осуществлено большое число исследований в области разработки новых катализаторов Фишера-Тропша.

В частности, установлено, что добавление платины, иридия или родия к кобальтовому катализатору, нанесенному на оксид алюминия, приводит к существенному повышению активности для превращения синтез-газа в углеводороды даже в отсутствие дополнительного металлического или металлооксидного промоторов. Оксидом алюминия предпочтительно является гамма-окись алюминия. Следует отметить, несмотря на то, что платина, иридий и родий сами по себе достаточно активны как катализаторы Фишера-Тропша, качественного улучшения при добавлении этих благородных металлов к кобальтовому катализатору не происходит, если каталитические компоненты нанесены на носители, отличные от оксида алюминия, например, на диоксид кремния или титана [8].

За счет добавления никеля в качестве промотора к кобальту, на поверхности оксида алюминия активность, стабильность и селективность катализатора возрастает в зависимости от состава и типа используемого оксидного носителя. Никель может быть введен путем пропитки носителя водным раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ или любым другим раствором, содержащим никель, в виде двухвалентного иона или комплекса. Никель может находиться в том же самом пропитывающем растворе, содержащем кобальт и другие промоторы. После пропитывания катализатор сушат и прокаливают при относительно умеренной температуре до 600°C , обычно при $200\text{-}400^\circ\text{C}$, избегая образования любого заметного количества никелевой шпинели NiAl_2O_4 . При этом никель частично или полностью может восстанавливаться на последующей стадии восстановления и

выступать в качестве промотора кобальта-катализатора синтеза Фишера-Тропша. Количество никеля, необходимое для достижения промотирующего эффекта, для разных каталитических систем различается в зависимости от таких факторов, как количество кобальта, тип носителя и других промоторов или модификаторов, выбор способа получения катализатора.

В качестве структурных промоторов используются трудно восстанавливаемые оксиды металлов Al_2O_3 , ThO_2 , MgO и CaO . Они способствуют образованию развитой поверхности катализатора и препятствует рекристаллизации каталитически активной фазы.

Если используют промоторы, то они присутствуют в таком количестве, чтобы весовое отношение промотора к катализатору составляло от 0,01/1 до 1/1, предпочтительно от 0,025/1 до 0,1/1. Если катализатор содержит кобальт, то его количество варьирует в пределах 2-50%.

Энергетические промоторы, согласно электронному механизму реакции, увеличивают ее скорость и влияют на селективность. В качестве энергетических промоторов для железных катализаторов чаще всего используют карбонаты щелочных металлов. Они повышают активность, а также влияют на селективность катализатора следующим образом:

- смещают распределение образующихся продуктов в сторону образования более крупных молекул.
- повышают содержание олефинов в ФТ-продуктах.
- увеличивают тенденцию к образованию углерода.
- повышают выход кислородсодержащих ФТ-продуктов.

К промоторам, обуславливающим электронное и энергетическое влияние, можно отнести медь.

Таким образом, процесс Фишера-Тропша является одним из наиболее универсальных и перспективных методов получения синтетических

жидких топлив. Варьируя условия проведения процесса, состав и свойства катализатора, промотора и другие факторы, этим методом можно получить алканы (нормального и изостроения), алкены и кислородсодержащие соединения. Одним из главных преимуществ процесса является отсутствие в продуктах нежелательных примесей серо- и азотсодержащих соединений, которые невозможно исключить при переработке нефтяных фракций. Кроме того, синтезы жидких топлив и их компонентов могут базироваться на самых разнообразных сырьевых источниках, что открывает возможности максимального широкого географического охвата и применения гибкого подхода при размещении и организации промышленных производств на основе процесса Фишера-Тропша [8].

Так как в синтезе из CO и H₂ важное значение имеют используемые катализаторы, то ведутся постоянные исследования в области разработки новых высокоактивных и стабильных контактов. В настоящее время созданы новые железные катализаторы на основе ультрадисперсных порошков (УДП) с использованием плазмохимической технологии, бифункциональные катализаторы и др.

Авторы изучали свойства ультрадисперсных железных катализаторов полученных при электрическом взрыве железной проволоки в различных газовых средах (оксида и диоксида углерода и азота) [9].

Распределение частиц по размерам было исследовано методом лазерной дифракции на приборе «HORIBA LA-950S2» (Япония). Анализируемый катализатор является железным порошком со сферической формой частиц диаметром 80 и 105 мкм. Удельная поверхность является одним из наиболее важных параметров катализатора. Измерения проводились на аппарате СОРБИ-М методом теории БЭТ. В результате было выявлено, что все образцы находятся в

аморфном состоянии и содержат различные модификации железа. В большей степени присутствует α -железо.

По результатам электронного парамагнитного анализа дана предварительная оценка каталитической активности. Проанализировав полученные результаты, выявлено, что катализатор, полученный в среде оксида углерода, обладает более высокой активностью, так как имеет наибольшее количество неспаренных электронов, развитую удельную поверхность и большой объем монослоя, что указывает на высокое содержание активных центров. Имея в своем составе наиболее активную модификацию железа (α -Fe), оксид и карбид железа, катализатор не нуждается в предварительном восстановлении, что уменьшает его себестоимость, и обладает высокой избирательностью при синтезе жидких углеводородов [10].

1.2.1. Современные исследования катализаторов синтеза жидких углеводородов

Неопределенность на мировом энергетическом рынке, наблюдаемая в последние годы, поддерживает устойчивый интерес исследователей к синтезу Фишера-Тропша. Количество публикаций и патентов по теме разработки новых катализаторов для этого процесса демонстрирует уверенный рост [8]. При этом в настоящее время исследователи не ограничиваются металлами, традиционно применяемыми в синтезе Фишера-Тропша, - железом, кобальтом, рутением. Напротив, другие переходные металлы (и их сплавы) рассматриваются как перспективная альтернатива, ввиду их потенциальной возможности к образованию связи C-C в условиях гидрогенирования CO.

Есть интересные работы по применению титана как модификатора кобальтового [11], рутениевого [12], родиевого [13] катализаторов процесса Фишера-Тропша, а также церия в форме своего диоксида

[14, 15]. Кроме того представляет интерес использование родиевого катализатора [16,17], в том числе, в комбинации с никелем [18].

В то же время активно ведутся исследования и по традиционным металлам [19, 20], в том числе по никелю [21]. Особое внимание исследователей приковано к рутению [22, 23], в том числе по причине наличия у него эффекта ступенчатой поверхности [24].

При этом необходимо подчеркнуть, что полноценное исследование каталитических возможностей каждого нового металла является крайне трудоемкой задачей, так как даже небольшие изменения химического состава катализатора могут очень сильно влиять на выход и/или селективность продуктов реакции. Так, добавление Pt или Ru к кобальтовой основе увеличивает активность катализатора в реакции Фишера-Тропша [25], но дальнейшее добавление этих же металлов приводит к повышенному образованию метанола [26].

Включение в состав традиционных катализаторов Фишера-Тропша других компонентов может быть использовано для повышения активности и селективности катализатора, например модификация рутениевых наночастиц ионными добавками приводит к повышению активности и смещению селективности в сторону образования высокомолекулярных алканов, алкенов или спиртов, в зависимости от конкретной добавки [27]. Другие добавки могут применяться для защиты катализатора от отравления углеродом [28, 29] или серой [30].

Высокие значения селективности по отдельным продуктам могут быть достигнуты при использовании соответствующих промоторов. Например, включение Fe в состав катализатора Ni/-Al₂O₃ сопровождается повышенным образованием метана [31]. Склонность к метанированию также увеличивается при добавлении Ca, La, K, Ni и/или Co к катализатору Ru/TiO₂, причем максимальный выход метана наблюдается при составе катализатора Ca-Ni-Ru/TiO₂ [32].

Образованию алкенов способствуют катализаторы состава Fe-Mn-V-K [33] или основанные на Fe-Mn наночастицах, нанесенных на углеродные нанотрубки [34]. Разветвленные углеводороды могут быть получены при использовании катализаторов состава Fe-Si-K и Co/SiO₂ посредством алкилиденевого механизма [35].

Активность и селективность многокомпонентных катализаторов определяются химическим составом катализатора, но также и другими факторами, такими как температура [36] или окислительно-восстановительные свойства компонентов катализатора, регулируемые промоторами [37, 38]. Ряд факторов, влияющих на активность катализатора синтеза Фишера-Тропша, описан в [39]. Влиянию размера частиц кобальтового катализатора на параметры исследуемого процесса посвящены работы [40, 41], размерный эффект модифицированного платиной кобальтового катализатора исследован в [42].

Кроме того, добавление к катализатору различных включений может:

- изменить каталитическую активность путем формирования дополнительных активных центров на поверхности;
- привести к возникновению синергетического эффекта за счет взаимодействия с предшествующими включениями;
- оказывать независимое от других компонентов влияние на активность катализатора.

Известно, что одной из важных проблем синтеза Фишера-Тропша является весьма широкое распределение образующихся углеводородов по молекулярной массе (согласно закону Андерсона-Шульца-Флори) [10].

Ходаков Ю.В. с соавторами [43] проводят исследования по контролю средней молекулярной массы продуктов синтеза Фишера-Тропша с помощью нанореакторов с инкорпорированными наночастицами металлов. Инкапсулирование кобальтовых наночастиц в наноразмерные кремниевые сферы приводит к более высокой активности и стабильности

со смещением длины углеводородов в сторону меньших значений по сравнению с традиционными катализаторами. Это происходит за счет эффекта ограничения роста длины углеводородной цепи стенками нанореактора. Предлагаемый подход может быть также применен для синтеза олефинов и спиртов из синтез-газа с желаемым распределением молекулярной массы посредством инкапсулирования нанореакторов другими металлами (Fe, Cu, Rh и т.д.).

Приведенные выше примеры наглядно показывают, что наше понимание взаимосвязи свойств, применяемого металла, задаваемых условий синтеза Фишера-Тропша и итоговых показателей процесса находится на начальной стадии развития. В будущем, вероятно, появится возможность разработать полноценную компьютерную модель, позволяющую задать тип носителя, химический состав и структуру активной части катализатора, условия протекания реакции Фишера-Тропша и получить на выходе достоверные данные о составе продуктовой смеси, конверсии сырья и селективности.

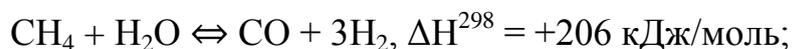
1.3. Химизм процесса

Смесь монооксида углерода и водорода (так называемый синтез-газ), может быть получена применением хорошо известных и широко распространенных в промышленности процессов переработки углеродсодержащего сырья.

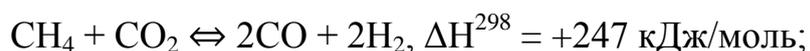
Основным современным методом получения синтез-газа из природного газа является окислительная конверсия метана [44].

Известны три основных способа проведения этого процесса:

1) паровая конверсия



2) углекислотная конверсия

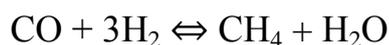


3) парциальное окисление



Паровая конверсия метана позволяет получать синтез-газ, обогащенный водородом. Реализованные в промышленности процессы получения синтез-газа на основе паровой конверсии метана известны, в частности, как SR, SMR, Compact Reforming [45].

Паровая конверсия метана может протекать до достижения термодинамического равновесия, при атмосферном давлении и температуре 700-800°C равновесная степень превращения достигает 90-99%. Понижение температуры благоприятствует протеканию обратной реакции-метанирования CO:

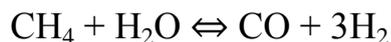


Увеличение соотношения пар/метан при прочих равных условиях приводит к росту степени превращения CH_4 . Обычно используют отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=2\div 5$ в зависимости от продукта, на получение которого будет направлен синтез-газ. Доля водяного пара в исходной смеси зависит от давления, при котором проводят конверсию метана: чем оно выше, тем больше требуется пара. Кроме того, избыток водяного пара в исходной газовой смеси препятствует отложению углерода, которое приводит к быстрой дезактивации катализатора.

Таким образом, с повышением температуры, понижением давления и увеличением избытка водяного газа степень конверсии метана возрастает.

Побочным продуктом паровой конверсии метана является диоксид углерода, образующийся в количестве нескольких процентов. К недостаткам процесса паровой конверсии метана можно отнести необходимость дальнейшего кондиционирования (химической корректировки состава со снижением доли водорода до 55-70%) синтез-газа для его использования в получении синтетических углеводородов и метанола, необходимость постоянного подвода тепла, самый низкий выход продукта с 1 м³ газа, огромный расход свежей воды.

Углекислотная конверсия метана является сопутствующей реакцией при проведении паровой конверсии метана [46]. Она проявляется как сумма реакций паровой конверсии метана и обратной реакции водяного газа:



Углекислотная конверсия метана используется в промышленности гораздо реже паровой. Однако этот метод позволяет получать синтез-газ с мольным соотношением $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$, который нужен, например, для осуществления реакций гидроформилирования или синтеза углеводородов на железных катализаторах.

Используя комбинацию углекислотной и паровой конверсии, можно получать синтез-газ практически любого состава. Углекислотная конверсия метана протекает с большим поглощением тепла, чем паровая конверсия.

Основная реакция получения синтез-газа сопровождается побочными:



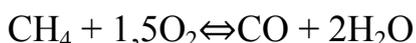
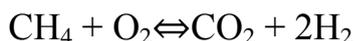
Все эти реакции являются эндотермическими и требуют высоких температур.

Углекислотная конверсия метана-каталитический процесс. Эту реакцию катализируют металлические и оксидные катализаторы. Наибольшую активность, как и в паровой конверсии метана, проявляют металлы VIII группы. В основном используются менее подверженные зауглероживанию благородные металлы, активность которых снижается в ряду $Rh > Pt \gg Pd \approx Ir > Ru$. Из неблагородных металлов наибольшей активностью обладает никель, однако понижение температуры синтеза приводит к его зауглероживанию. Снизить этот эффект возможно, добавляя небольшие количества благородных металлов (0,01-2%). Промышленному применению углекислотной конверсии метана препятствуют, во-первых, высокая эндотермичность процесса, приводящая к высоким энергозатратам, во-вторых, низкая стабильность катализатора по отношению к закоксовыванию. В рамках проблемы закоксовывания ведутся поиски новых катализаторов [47].

Парциальное окисление метана позволяет получать синтез-газ с отношением H_2/CO , равным 2 [48]. Синтез-газ такого состава используется в ряде процессов, например в синтезе метанола или при получении углеводородов на кобальтовых катализаторах. Для осуществления парциального окисления метана можно использовать как чистый кислород, так и воздух.

К недостаткам парциального окисления метана можно отнести высокую стоимость кислорода, который получают криогенным методом из воздуха, что делает себестоимость синтез-газа примерно в полтора раза выше, чем полученного паровой конверсией, и взрывоопасность. Однако этот процесс требует капитальных и операционных затрат на 40-60 % ниже, чем паровая конверсия метана.

Парциальное окисление метана в синтез-газ протекает в широком диапазоне температур, однако осложняется другими реакциями, в частности реакциями равновесия водяного газа (процесс, обратный реакции водяного газа, - гидрирование CO_2), а также другими реакциями окисления метана, которые сопровождаются образованием диоксида углерода и воды:



Наибольшая конверсия метана в синтез-газ с мольным отношением $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$ достигается при температуре выше 750°C .

Различают парциальное окисление метана в объеме (гомогенное окисление) и на катализаторе. Катализаторы способствуют снижению температуры синтеза [49]. Как и в паровой конверсии, для этой цели могут использоваться никелевые катализаторы, а также смешанные оксиды, например LaCoO_3 и LaMnO_3 [50].

Каталитическое парциальное окисление метана в синтез-газ является экзотермическим, высокоселективным процессом с низким энергопотреблением. В результате получается синтез-газ с отношением

$\text{H}_2:\text{CO}=2:1$, которое подходит для синтеза Фишера-Тропша в присутствии кобальтовых катализаторов.

1.4. Типы реакторов для реализации синтеза Фишера-Тропша

Технология синтеза Фишера-Тропша может быть реализована в реакторе со стационарным, псевдооживленным или суспендированным слоем катализатора.

Конструкция реактора во многом определяется видом продуктов, для получения которых он предназначен. Не существует универсального типа реактора, подходящего для любого варианта процесса Фишера-Тропша.

Промышленный реактор синтеза Фишера-Тропша должен обеспечивать высокую скорость превращения синтез-газа, изотермичность, эффективный отвод тепла, минимальные потери катализатора. Кроме того, желательно, чтобы реактор был конструктивно прост и надежен в эксплуатации. Наиболее серьезной проблемой, стоящей перед проектировщиками, является необходимость эффективного теплоотвода.

1.4.1. Реакторы со стационарным слоем катализатора (применяются во всех поколениях технологии)

Процесс ведут в реакторах трубчатого типа, в которых катализатор находится в трубах (преимущественно используются более производительные многотрубные реакторы), а межтрубное пространство предназначено для охлаждения и отвода выделяющегося в ходе реакции тепла. Реакторы со стационарным слоем катализатора без системы охлаждения не могут быть использованы для проведения сильно экзотермических реакций, какой является синтез Фишера-Тропша, так как локальные перегревы могут вызвать необратимые изменения катализатора.

Наилучший способ отвода выделяющейся теплоты-испарение в межтрубном пространстве водного конденсата, генерирующего водяной пар того или иного давления в зависимости от температуры реакции [51]. Важным параметром является оптимально подобранное соотношение между длиной и диаметром трубы реактора. Синтез-газ подается сверху вниз, процесс ведется при повышенном давлении. В трубчатых реакторах применяют гранулированные катализаторы, способные производить до 90-100 кг продукта на 1 м³ реакторного пространства в час (в 3-м поколении технологии). Ускорение процесса в такой системе затруднено, так как реакция Фишера-Тропша, являясь сильно экзотермической, в то же самое время чрезвычайно чувствительна к малейшим перегревам;

более быстрая подача синтез-газа или повышение температуры может привести к потере тепловой устойчивости и зажиганию сильно экзотермической реакции метанирования [52].

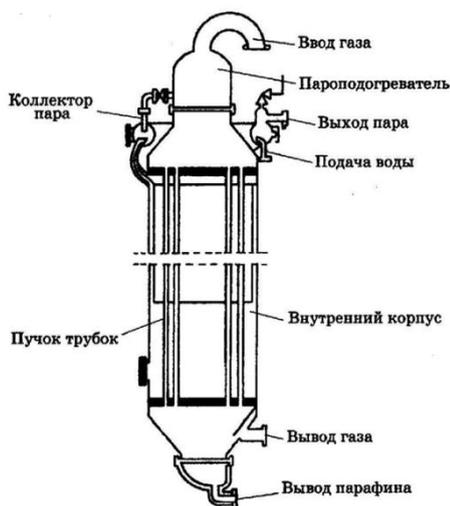


Рисунок 1.4.1 - Реактор со стационарным слоем катализатора

Процессы в стационарном слое катализатора более просты с точки зрения технологии и аппаратного оформления, чем процессы в остальных типах реакторов. Трубчатые реакторы просты в эксплуатации, не создают проблем с отделением катализатора, могут использоваться для получения продуктов любого состава. Однако такие реакторы имеют целый ряд недостатков: сложность в изготовлении, большая металлоемкость, сложность процедуры перегрузки катализатора, значительный перепад давления по длине, диффузионные ограничения на крупных зернах катализатора, худший по сравнению с другими типами реакторов теплоотвод. Поэтому желательно, чтобы катализатор обладал достаточной теплопроводностью для эффективного транспорта тепла реакции в гранулах катализатора.

Помимо этого, к такому катализатору предъявляются следующие требования: он должен быть достаточно прочным и термостойким, способным проработать длительное время без заметного пыления и

разрушения, чтобы предотвратить рост сопротивления потоку газа в трубках. При техническом осуществлении синтеза Фишера-Тропша на стационарных катализаторах выявились трудности, которые не возникали при других технически опробованных гетерогенно-каталитических процессах превращения газов. Например, выделяющуюся теплоту реакции отводили к внутренней охлаждаемой стенке, чтобы температура реакции поддерживалась в узком диапазоне. При этом следовало исключить местные перегревы катализатора, чтобы снизить метанообразование и избежать отложения углерода.

Кроме того, катализатор покрывался парафином, его активность падала через довольно короткое время, что требовало вымывания парафина с поверхности катализатора. Поэтому была изучена возможность отвода теплоты при использовании движущегося катализатора, с рециркулирующими газами и жидкостями. Согласно [53], основное внимание при этом уделяли преодолению следующих проблем многотрубного реактора:

- недостаточный отвод тепла, обусловленный малой линейной скоростью синтез-газа (≈ 8 см/с) из-за низкой теплопроводности стационарного слоя катализатора;
- неравномерная нагрузка катализатора по синтез-газу из-за проскока газа в зонах с меньшим сопротивлением;
- невозможность переработки газов с высоким содержанием CO из опасения отложения углерода в реакторе;
- ограниченная гибкость в изменении состава образующихся продуктов;
- очень невысокая производительность реактора;
- затрудненная загрузка и выгрузка катализатора.

1.4.2. Реакторы с суспендированным слоем катализатора (трехфазные реакторы) особенность 3-го поколения

Такие реакторы были разработаны как альтернатива реакторам со стационарным слоем катализатора. Для осуществления процесса используются барботажные колонные реакторы, в которых превращение газа протекает на измельченном катализаторе, суспендированном в жидкости (так называемый сларри-реактор). Синтез-газ проходит через суспензию маленькими пузырьками, выделяющуюся теплоту отводят за счет испарения в трубах теплообменника, образующих вместе с паросборником паровой котел. Температуру регулируют давлением насыщенного водяного пара. Диффузионные ограничения в таких реакторах минимальны за счет развития поверхности массообмена на границах газовых пузырьков. Однако увеличение скорости газового потока приводит к коагуляции пузырьков газа, что, в свою очередь, приводит к уменьшению поверхности массообмена.

Реакторы барботажного типа обеспечивают хороший теплоотвод и изотермическое протекание процесса. Производительность катализатора благодаря интенсивному перемешиванию и малому размеру частиц увеличивается приблизительно в четыре раза, если считать на объем катализатора.

Производительность катализатора благодаря интенсивному перемешиванию и малому размеру частиц увеличивается приблизительно в четыре раза, если считать на объем катализатора. Но так как катализатор занимает лишь небольшую долю объема реактора, производительность в расчете на объем реактора в лучшем случае достигает тех же 90-100 кг продукта на 1 м³ реакторного пространства в час. Если исходить из объема брутто (исчисляемого по габаритам реактора и включающего в себя помимо собственно реакторного пространства также объем теплообменников, подкрышечного пространства, дополнительных

массообменных устройств и т.д.), то, по данным [54], работающие в ЮАР среднеразмерные реакторы SASOL Slurry Phase Distillate (SPD) производят 28 кг продукта/м³ в час, а крупноразмерные реакторы ORYX в Катаре производят, по собственным данным компании SASOL [55], около 17 кг продукта/м³ в час.

Продуктами такого синтеза являются в основном длинноцепочечные углеводороды - воски, требующие наличия в структуре завода III стадии с гидрокрекинга и/или гидроизомеризации. Интересно, что в барботажном реакторе образуется большее количество оксигенатов, чем в трубчатом реакторе с аналогичным катализатором. В качестве преимуществ трехфазного реактора перед реактором трубчатого типа выдвигают следующие аргументы [1]:

- более низкая стоимость (меньше на 25 %);
- выигрыш в стоимости компрессии синтез - газа (так как перепад давления в реакторе в 4 раза меньше);
- меньшее (в 4 раза) количество катализатора, необходимого для производства тонны продуктов;
- лучшая изотермичность и, как следствие, возможность работать при более высоких конверсиях без потери в селективности;
- отсутствие необходимости останавливать реактор для замены катализатора.

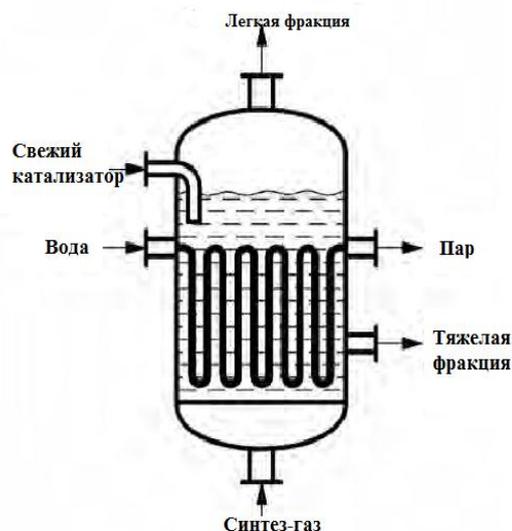


Рисунок 1.4.2 - Реактор с суспендированным слоем катализатора

Однако при такой реализации процесса катализатор в большей степени отравляется сероводородом, чем в стационарном слое, где отравляются только верхние слои катализатора.

Кроме того, катализатор, используемый в трехфазном реакторе, должен обладать устойчивостью к истиранию (механической прочностью) и стойкостью к гидротермальным воздействиям. А чтобы обеспечить высокую химическую активность, размер частиц катализатора должен составлять от 10 до 500 мкм. К тому же первые четыре аргумента легко нивелируются, если для проведения процесса в стационарном слое созданы катализатор с высокой теплопроводностью и реактор, учитывающий все особенности массо- и теплопереноса реакции Фишера-Тропша.

Очевидно, что при этом снизятся и количество необходимого катализатора, и размеры реактора и появится возможность увеличить нагрузку по синтез - газу без потери селективности. Исходя из всего этого, в современном, 3-м, поколении технологии с равным успехом применяют в промышленности как многотрубные реакторы, так и сларри-реакторы.

1.4.3. Реакторы с псевдооживленным слоем катализатора - типичны для 2-го поколения

Продуктами высокотемпературного синтеза Фишера-Тропша, реализованного в реакторах с псевдооживленным слоем катализатора, являются углеводороды бензиновой фракции, олефины (преимущественно C_2-C_4) и кислородсодержащие соединения. Частицы катализатора и газ быстро транспортируются по подъемной трубе меньшего диаметра в реактор (рис. 1.4.3), где поток замедляется, благодаря чему повышается концентрация катализатора, которую поддерживают в этой зоне постоянной.

Катализатор, продукты синтеза и остаточный газ выводят из верхней части реактора через дугообразную трубу и направляют в колонну-сепаратор с двумя последовательными циклонами для отделения катализатора. Для разрыхления катализатора и обеспечения возможности его возврата в цикл в сепаратор во многие точки реактора подают синтез-газ [56]. Такие реакторы обеспечивают хороший теплоотвод и изотермическое протекание процесса. Однако их сложно вывести на рабочий режим. Проблемой является и отделение катализатора от продуктов. Кроме того, отдельные узлы подвергаются сильной эрозии.

В реакционный аппарат вмонтированы холодильники с циркуляцией масла, чтобы отводить часть выделяющейся теплоты и не допускать повышения температуры выше $350^{\circ}C$. Равномерность циркуляции катализатора необходима для его надежной и продолжительной эксплуатации. Любые нарушения в движении катализатора и изменения в составе синтез-газа изменяют условия синтеза. Если наблюдается повышенное образование высокомолекулярных продуктов, то забиваются трубки холодильника, если повышается образование углерода, то снижается активность катализатора.

Катализатор, используемый в реакторах с псевдооживленным слоем, должен обладать высокой устойчивостью к истиранию. Степень истирания зерен катализатора зависит от их механической прочности, к которой предъявляются требования более высокие, чем при использовании катализатора в неподвижном слое. Это часто исключает возможность применения для псевдооживленного слоя катализаторов, хорошо зарекомендовавших себя в неподвижном слое, и требует разработки совершенно новых механически прочных катализаторов. К тому же существуют различные технологические проблемы и ограничения, связанные с равномерностью контакта между газом и катализатором, отделением катализаторной пыли, оседанием катализатора в реакторе, зауглероживанием и измельчением катализатора.

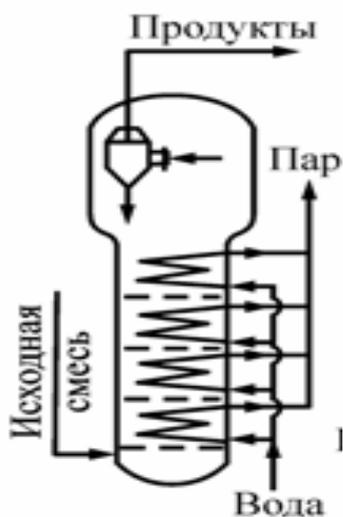


Рисунок 1.4.3 - Реактор с псевдооживленным слоем катализатора

1.5. Определяющая роль синтеза Фишера - Тропша

В настоящее время в мире функционируют всего четыре крупнотоннажных завода XTL 3-го поколения: Mossel Bay (ЮАР) - PetroSA, 1993, основанный на технологии Sasol; Bintulu (Малайзия) - Shell, 1993; Орух (Катар) - Sasol (совместно с Qatar Petroleum), 2006 и Pearl (Катар) - Shell, 2011.

По-настоящему крупный, производительностью свыше 1,5 млн т в год, завод 3-го поколения вышел на рабочую производительность уже в 2009 г. в Катаре по технологии компании Sasol (завод Орух). К концу 2011 г. Shell закончила строительство тоже в Катаре крупнейшего в истории завода по выпуску синтетического топлива производительностью 6 млн т в год-завода Pearl [57].

Все технологии 3-го поколения имеют трехстадийную схему с получением восков на стадии синтеза Фишера-Тропша и последующей гидропереработкой на стадии облагораживания. Интересно, что для получения синтез-газа Sasol применяет парокислородную (автотермическую) конверсию, а Shell - технологию парциального окисления собственной разработки. Реакторы Фишера-Тропша также относятся к разным типам: у Sasol это трехфазные реакторы, а у Shell - многотрубные реакторы со стационарным слоем катализатора [58].

Промежуточной вехой в развитии технологии 3-го поколения явился также завод в Mossel Bay, ЮАР (преимущественно по технологии Sasol), где впервые удалось в 1993 г. реализовать схему с трехфазным реактором в промышленном масштабе, когда был запущен реактор производительностью 100 тыс. т в год. Диаметр такого реактора 5 м, высота - 60 м. Синтез ведут в присутствии осажденного железного катализатора. Позднее технология была выкуплена Mossgas (ныне PetroSA). В 2004 г. PetroSA совместно со Statoil запустили на том же заводе еще один реактор производительностью 1000 баррелей в сутки, основанный на технологии GMD (Gas to middle distillates), разработанной норвежской Statoil в 1986 г. на базе кобальтового катализатора [59].

Важную роль в развитии 3-го поколения сыграла американская компания Syntroleum, созданная в 1984 г. и изначально сфокусированная на создании компактной технологии XTL. В начале 2000-х гг. компания обладала пилотной установкой на 2 барреля в день и демонстрационным

заводом на 70 баррелей в день. Демонстрационный завод изначально был смонтирован на НПЗ компании ARCO (позже BP) в штате Вашингтон, США, а спустя несколько лет был передислоцирован в г. Катуза, штат Оклахома. Нарботка демонстрационного завода составила более 18 000 ч, за это время было произведено более 10 000 баррелей синтетического топлива. Предлагаемая технология не использует дорогостоящее разделение воздуха для получения синтез-газа.

На основе процессов облагораживания (Synfining) была создана технология по производству синтетических топлив из животных жиров; в 2010 г. совместно с TysonFood был пущен завод по переработке животных жиров производительностью 5000 баррелей в сутки - Dynamic Fuels. Гизмар, штат Луизиана. Этот бизнес, часть которого согласилась купить компания Renewable Energy Group (REG) в мае 2014 г, на данный момент стал доминирующим в деятельности компании [60]. А демонстрационная установка XTL была продана компании Synopres и передислоцирована в Китай в 2009 г.

Rentech - американская компания, основанная в начале 1980-х гг. и изначально также сфокусированная на развитии технологий по получению синтетических топлив. Компания запустила свой первый промышленный завод синтетических топлив еще в 1992 г. Проектная производительность завода составляла 235 баррелей в сутки [61]. Однако уже в 1994 г. установка была закрыта по экономическим причинам, демонтирована и продана Donyi Polo Petrochemical, LTD (Индия). В 2002 г. компания построила и запустила опытно-промышленную установку XTL производительностью 10 баррелей в сутки в Денвере, США. В дальнейшем установка была дополнена установками газификации и облагораживания синтетической нефти и получила название Product Demonstration Unit, представляя образец полностью завершеного цикла производства топлив (дизельного, авиационного и автомобильного) и

сжиженных углеводородных газов из природного газа или биомассы. Нарботка отдельно установки Фишера-Тропша составила более 13 000 ч [62]. 28 февраля 2013 г. компания объявила о своих планах закрыть демонстрационный завод в связи с завершением программы ВВС США по испытанию военной техники на синтетическом топливе [63].

Компания Еххон в 1990 г. запустила опытно-промышленную установку, которая работала до 1996 г. [64]. В этой установке применяли трехфазный реактор диаметром 1,2 м с дополнительным перемешиванием, в котором использовали кобальт-рутениевый катализатор для получения воска при 2 МПа и 250-270°C. Производительность этой установки 8,5 тыс. т/год. Процесс Еххон известен как AGC 21.

Компания British Petroleum совместно с Davy Process Technology в 2003 г. запустила опытный завод производительностью 15 000 т/год в Никиски, штат Аляска, США. Получение жидких углеводородов осуществлялось через синтез высокомолекулярных продуктов в присутствии кобальтового катализатора и последующее облагораживание. В 2009 г. компанией British Petroleum было объявлено об успешном окончании этого проекта [65].

Компания Jогмес запустила опытно-промышленную установку производительностью 500 баррелей в сутки 16 апреля 2009 г. в Niigata, Япония. На реализацию опытно-промышленной установки (2006-2010) было затрачено 360 млрд иен (что составляет около 300 млн долларов США). Синтез Фишера-Тропша реализован в сларри-реакторе. Катализатор синтеза Фишера-Тропша разработчики указывают неопределенно: как содержащий благородный или неблагородный металл. Заявляемые преимущества относятся к стадии получения синтез-газа паро-углекислотной конверсией природного газа: использование CO₂, содержащегося в природном газе, отсутствие необходимости получать

кислород и отделять водород для получения нужного соотношения СО и Н₂.

Институт органической химии РАН под руководством члена-корреспондента РАН А.Л. Лapidуса более полувека занимался разработкой катализаторов синтеза Фишера-Тропша. В 2008 г. был запущен в производство кобальтовый катализатор синтеза Фишера-Тропша третьего поколения (для получения восков) и передан в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» на испытания в установке, предоставленной компанией «ИНФРА Технологии».

ОАО «НК «Роснефть» объявила о выпуске первых опытно-промышленных партий катализаторов синтеза Фишера-Тропша на Ангарском заводе катализаторов и органического синтеза (ОАО«АЗКиОС»)[66]. Разработка отечественных технологий производства катализаторов синтеза Фишера-Тропша была осуществлена в рамках реализации Программы инновационного развития компании учеными корпоративного научного центра ООО «РН-ЦИР» (резидент фонда «Сколково»). Управление информационной политики ОАО «НК «Роснефть» сообщает, что испытания на лабораторном уровне были пройдены успешно и ОАО «НК «Роснефть» планирует запустить первую в России опытно-промышленную установку GTL на площадке ОАО «Новокуйбышевский нефтеперерабатывающий завод» в 2018 г. Результаты испытаний, проведенных на ОПУ GTL, должны стать основой для создания промышленных установок, предназначенных для переработки попутного нефтяного газа в синтетическую нефть и компоненты синтетических топлив, в том числе авиационного топлива. Между тем сведения о составе разработанного катализатора не приводятся.

Компанией ЗАО «РНТ» в 2012 г. была запущена лабораторная установка получения синтетического жидкого топлива из природного газа

производительностью 0,5 л/ч в пос. Винтай, Самарская область [67]. Сообщается также, что в 2013 г. ЗАО «РНТ» заключила контракт с компанией HISPANIA PETROLEUM (Испания) на проектирование, изготовление и запуск установки получения синтетической нефти производительностью 4 кг/ч синтетической нефти и ее ректификационного разделения на бензин, керосин и дизельное топливо. В случае успешных результатов планируется создание завода GTL в Анголе. Компания использует железный катализатор и барботажный реактор получения синтетической нефти 3-го поколения.

1.6. Установки процесса синтеза Фишера-Тропша

На протяжении всего прошлого века нефть была и до сих пор остается основным источником сырья для получения моторных топлив и продуктов основного органического синтеза. Однако темпы роста разведанных запасов нефти уже не успевают за ее потреблением. Специалисты нефтедобывающих компаний сходятся в том, что снижение мирового производства нефти можно будет наблюдать уже через 5-10 лет. Для того чтобы, по крайней мере, возместить это снижение, потребуется увеличение объемов производства продуктов, полученных из других нефтяных, углеводородных источников.

Наиболее экономически выгодным и экологически привлекательным выглядит использование природного газа. По оценкам специалистов до 60 % разведанных запасов газа расположены на большом расстоянии от конечного потребителя. Если бы этот газ можно было с низкими затратами преобразовывать в жидкость, его транспортировка до потребителя приобрела бы большую привлекательность. Помимо этого, в ряде других случаев, это поможет решить и экологические вопросы, так как отпадет необходимость сжигать попутный нефтяной газ, как это

делается, например, на месторождениях Западной Африки. Тем более, это позволит использовать ранее уничтожавшиеся углеводороды [68].

Совокупность химических производств по превращению природного газа в высшие углеводороды, топлива и химические продукты получили в англоязычной литературе название технологии gas-to-liquids. В отечественных публикациях используется термин «синтетическое жидкое топливо» (СЖТ) [69].

Основными продуктами процесса производства СЖТ являются: высококачественное экологически чистое дизельное топливо, которое по своим показателям полностью соответствует требованиям «Евро-5»; синтетическая легкая нефть, которая может быть использована как экологически чистый компонент моторных топлив (аналог прямогонной бензиновой фракции) и как высококачественное сырье для нефтехимических производств; синтетическая нефть (вместо синтетических моторных топлив) [70].

Известно, что синтезируемые продукты намного чище, чем нефтепродукты, произведенные традиционным путем. Это весьма актуально в связи с введением в Европе ограничений на содержание серы и ароматических составляющих топлива. К тому же, синтетическое дизельное топливо, производимое из сжиженных углеводородов, имеет более высокое цетановое число около 70, в сравнении с 55 - для топлива, полученного обычным путем [71].

Россия, обладая богатейшими запасами природного газа, добывает 20 % всего газа в мире и является крупнейшим его экспортером. Вместе с тем, до 25 % добываемого попутного нефтяного газа (ПНГ) в России сжигается на факелах и еще около 10-12 % списывается на техпотери. Благодаря таким показателям, наша страна занимает второе после Нигерии место среди крупнейших центров сжигания ПНГ, теряя при этом миллионы долларов. По мнению специалистов ВНИИГАЗа,

использование природного газа отдаленных месторождений путем его конверсии в синтетические жидкие топлива является более перспективным направлением по сравнению с существующим производством метанола или сжиженного газа [72].

Поэтому, создание GTL-производств в России является актуальным. Развитие GTL-производств целесообразно по следующим пяти причинам. Во-первых, независимость энергетики от нефти. Во-вторых, продукт GTL-экологически чистое топливо. В-третьих, GTL-это альтернативный путь экспорта при родного газа и независимость от трубопроводов. В-четвертых, возможность утилизации попутных газов нефтедобычи. В-пятых, это извлечение прибыли от производства синтетического топлива. Только в России официально о планах развивать новую технологию объявили «Газпром», «Роснефть» и «Лукойл» [73].

На территории Воронежской области и всего Центрально-Черноземного региона поставки моторных топлив и смазочных материалов осуществляют действующие на рынке России крупные нефтяные компании. Однако, в период посевной и уборочной кампаний для крупного аграрного региона очень важны не зависящие от колебаний рынка объемы поставок и цены на горючесмазочные материалы. Известно, что по территории Воронежской области проходит магистральный газопровод, который поставляет газ в Европу через Украину (т.е. имеется постоянный источник сырья для GTL-производства), область обладает высоким научным и техническим потенциалом, стабильным энергоснабжением (Нововоронежская атомная станция), удобными площадками для застройки, разветвленными железнодорожными и автомобильными магистралями для транспортировки продуктов. Вышеизложенные предпосылки свидетельствуют о возможности строительства комплекса по производству синтетического жидкого топлива на территории

Воронежской области. Данное производство обеспечит независимость от поставок горюче-смазочных материалов сельхозпроизводителей области и всего Центрально-Черноземного региона, предоставит рабочие места специалистам химической и смежных специальностей.

Развитие технологии переработки природного газа в синтетическую нефть особенно актуально для России по нескольким причинам. Во-первых, из-за наличия больших месторождений газа в Сибири. Технология позволяет перерабатывать газ непосредственно на месте и использовать имеющиеся нефтепроводы для транспортировки, что экономически более выгодно. Во-вторых, GTL позволяет утилизировать попутные газы месторождений нефти, а также сдувные газы НПЗ, обычно сжигаемые "на свече". В-третьих, полученные по этой технологии моторные топлива превосходят нефтяные аналоги по эксплуатационным и экологическим показателям.

Процесс Фишера-Тропша - это химическая реакция в присутствии катализатора, в которой монооксид углерода (CO) и водород (H₂) преобразуются в различные жидкие углеводороды. Технология GTL включает в себя два основных этапа: сначала частичное окисление углеводородного газа в так называемый синтез - газ, затем получение синтетических жидких углеводородов из синтез-газа на катализаторе в процессе Фишера-Тропша. Для повышения эффективности реакции проводятся исследования по улучшению структуры катализатора, используются различные модификации реакторов, подбирают оптимальные условия протекания синтеза и т.д. В последние годы в GTL наблюдается переход к четвертому поколению технологии, характеризующимся более высокой интенсификацией процесса и производством так называемого монопродукта (синтетической нефти и/или нескольких ее фракций). За счет упрощения технологической схемы (за счет отсутствия необходимости дополнительной переработки

продуктов реакции) удельные капиталовложения в новой технологии уменьшаются по крайней мере на 25-30% по сравнению с третьим поколением.

Разработкой технологии четвертого поколения GTL сейчас занимаются несколько групп в различных странах, в том числе и в России - группа ученых под эгидой компании ИНФРА Технологии. На созданных компанией пилотных установках GTL проводятся испытания новых модификаций катализаторов и экспериментально исследуются влияние различных параметров процесса на эффективность технологии. Схема типичной установки синтеза жидких углеводородов из синтез-газа приведена на рисунке:

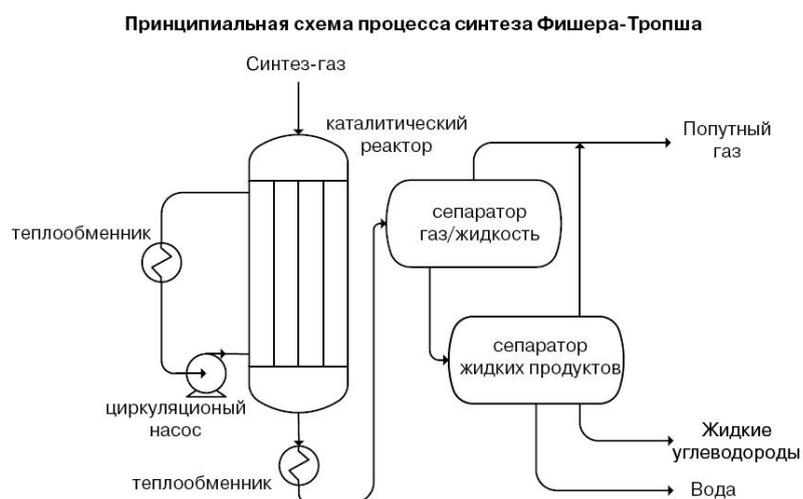


Рисунок 1.6.1- Принципиальная схема процесса синтеза Фишера-Тропша.

Принципиальная технологическая схема синтеза жидкого топлива (СЖТ) из синтез-газа на железном катализаторе со стационарным слоем катализатора приведена на рисунке 1.6.2.

Исходный синтез-газ смешивают в соотношении 1:2,5 с циркулирующим газом, компримируют до 2,5 МПа и через теплообменник вводят в кожухотрубный реактор; в трубки реактора

загружено 40 м³. Катализатор работает непрерывно 9-12 месяцев с постепенным повышением температуры от 220 до 250°C. Конструкционное оформление реактора обусловлено тем, что синтез Фишера-Тропша сильно экзотермичный процесс. Конверсия синтез-газа при этих условиях достигается 65-73 %. Производительность одного реактора составляет 250 т/сут. углеводородов C₂₊. В основном получают высокомолекулярные твердые парафины-церезины.

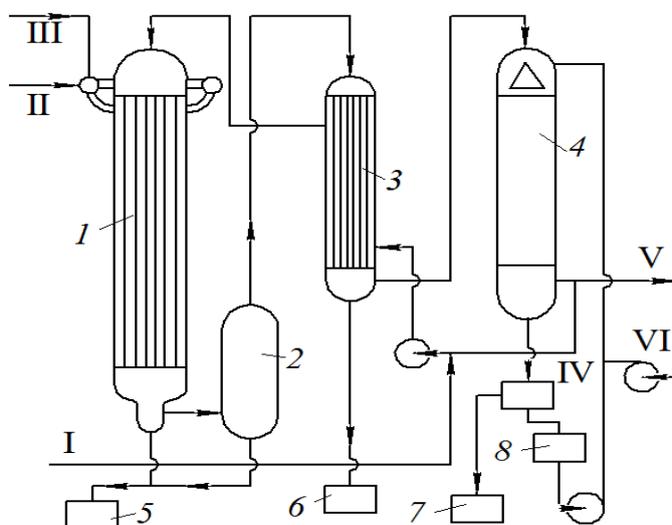


Рисунок 1.6.2 - Принципиальная технологическая схема СЖТ на железном катализаторе (стационарный слой): Аппараты: 1 – реактор; 2 – мультициклон; 3 – теплообменник; 4 – конденсатор; 5 – сборник парафина; 6 – сборник высококипящих углеводородов; 7 – сборник легких углеводородов; 8 – сборник реакционной воды.

Потоки: I – синтез-газ; II – питательная вода; III – пар; IV – циркулирующий газ; V – остаточный газ; VI – щелочь.

Принципиальная технологическая схема синтеза Фишера-Тропша в газовой фазе с взвешенным слоем катализатора приведена на рисунке 1.6.3. Синтез-газ вводят в реактор вместе с порошковым катализатором; процесс проводят при температуре 310-350°C и давлении 2-3 МПа. Продукты реакции и катализатор поступают в колонну-сепаратор, оборудованную циклонами. Отвод тепла осуществляется при помощи

двух холодильников, через которые циркулирует масло. Срок службы катализатора составляет 30-45 суток. Основные продукты – бензин, дизельное топливо, кислород и кислородсодержащие соединения.

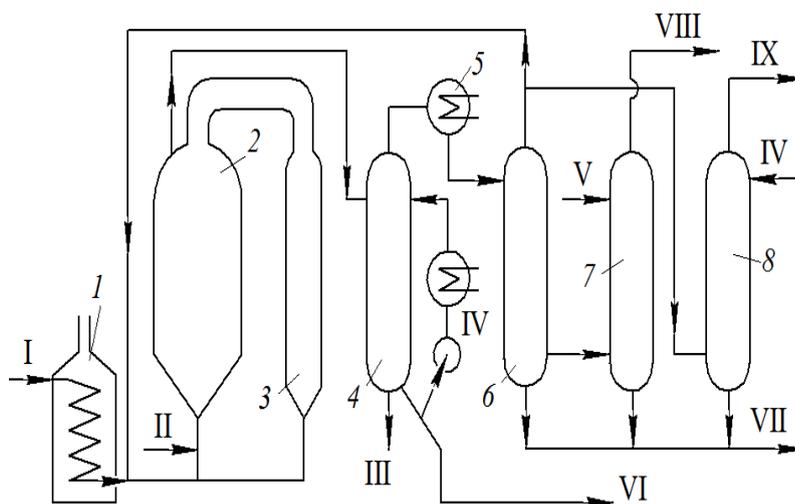


Рисунок 1.6.3- Принципиальная технологическая схема синтеза Фишера-Тропша в газовой фазе (взвешенный слой): Аппараты: 1 – подогреватель; 2 – реактор; 3 – холодильник; 4 – колонна-сепаратор; 5 – конденсатор; 6 – разделительная колонна; 7 – колонна для промывки бензина; 8 – колонна для промывки газа.

Потоки: I – синтез-газ; II – ввод свежего катализатора; III – суспензия катализатора; IV – циркулирующее масло; V – вода; VI – вода и водорастворимые продукты; VII – тяжелое масло; VIII – бензин; IX – отходящий газ.

Принципиальная технологическая схема синтеза Фишера-Тропша при среднем давлении на железном катализаторе.

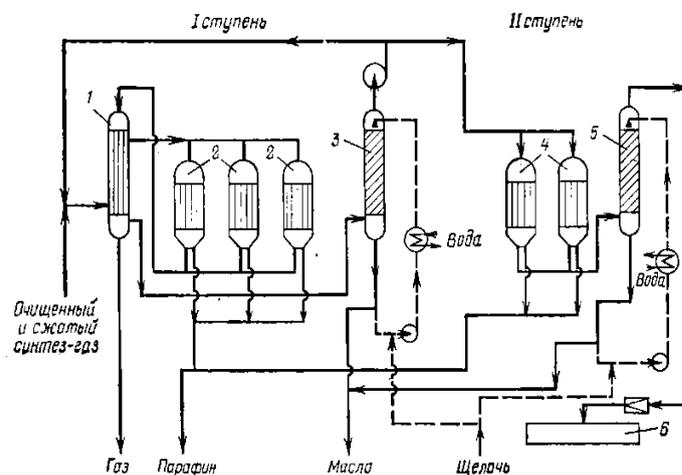


Рисунок 1.6.4 - Схема ФТ-синтеза при среднем давлении на железном катализаторе: 1-теплообменник; 2, 4 - реакторы; 3, 5 - конденсаторы; 6 - установка для очистки газа активированным углем.

Таблица 1.6.1. Факторы влияющие на процесс

Факторы	Влияние на синтез
Повышение температуры	Ускорение реакции, повышение выхода C_nH_m , сильный разогрев катализатора при плохом теплоотводе, снижение выхода углеводородов до 0, резкое увеличение степени конверсии CO по реакции $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$
Повышение H_2 в газе	Снижение общего выхода углеводородов, ускорение реакции, повышение выхода C_nH_m и парафинов
Повышение объёмной скорости	Снижение выхода углеводородов, повышение выхода газообразных продуктов. Появление спиртов в продуктах реакции
Повышение содержания CO в газе	Снижение общего выхода углеводородов, замедление скорости реакции, повышение выхода олефинов
Увеличение содержания инертных примесей	До 15 % – особого эффекта нет, выше 15 % – линейное снижение выхода, повышение содержания газообразных продуктов

1.7. Сырье для процесса: вчера и сегодня

Сырьем для технологии может служить любой углеродсодержащий газ: природный газ, попутный газ нефтедобычи, отходящие газы нефтепереработки, продукты газификации угля или биомассы и т.д. Синтез-газ может быть получен из углеродсодержащих газов путем хорошо известных и широко применяющихся в промышленности процессов конверсии метана. Нередко требуется дополнительная стадия предриформинга, необходимая для подготовки парогазовой смеси для последующего участия в реакциях конверсии. Ключевым критерием использования того или иного процесса является соотношение $H_2:CO$ в получаемом синтез-газе.

Поскольку соединения серы, содержащиеся в природном газе, являются ядом для катализаторов конверсии метана, углеродсодержащий газ перед стадией предриформинга предварительно поступает в реактор каталитической очистки. Данный этап очень важен, так как серосодержащие соединения также являются ядом для катализаторов синтеза Фишера-Тропша и синтеза синтетических топлив через метанол.

Технологии сероочистки широко распространены и доступны на рынке. Стадия подготовки синтез-газа, включающая выделение диоксида углерода (CO_2) из конвертированного газа, имеет следующие основные задачи:

- очистка синтез-газа от CO_2 , являющегося балластной примесью для стадии синтеза синтетического жидкого топлива;
- обеспечение диоксидом углерода стадии риформинга углеродсодержащего газа в газ-продукт конверсии для корректировки в последнем соотношении H_2/CO . Одним из широко используемых в промышленности процессов выделения CO_2 из технологических газов является процесс, использующий в качестве абсорбента раствор метилдиэтанолamina модифицированного (МДЭА-м), который хорошо изучен и широко используется в промышленности. По своей эффективности данный раствор несколько уступает только моноэтаноламину (МЭА), при этом использование МЭА имеет серьезные недостатки, касающиеся

технологии (например, коррозионная активность) и охраны окружающей среды (токсичность) [74].

1.8. Продукты процесса и их основные характеристики

Существенным отличием углеводородных продуктов синтеза Фишера-Тропша от нефтепродуктов является отсутствие в них серы, азотсодержащих, а в ряде случаев и ароматических соединений, что существенно повышает их экологическую ценность. Основными характеристиками продукта являются групповой и фракционный состав. В результате синтеза Фишера-Тропша получается смесь углеводородов с различной молекулярной массой и различного строения: воск, масла, смазочные материалы, дизельные топлива, керосин, нефть, газообразные углеводороды C_2-C_4 [75]. Содержание углеводородов C_{19+} (восков) по реализованным в промышленности технологиям составляет до 40 мас.%, дизельного топлива - до 30 %, нефти - до 25 % и газообразных углеводородов - до 10 % от общего количества получаемых синтетических углеводородов. Все получаемые продукты могут быть сырьем для нефтехимической и химической промышленности, в том числе для производства высококачественных моторных топлив.

Газообразные углеводороды могут быть переработаны в ароматические углеводороды [76]. Пропилен можно направлять на олигомеризацию для получения компонентов моторных топлив и на полимеризацию для получения полипропилена [77]. Высшие α -олефины являются ценным сырьем при получении целого ряда химических веществ, используемых в быту и промышленной сфере [78]. Синтезом Фишера-Тропша можно получать α -олефины с нечетным числом атомов углерода, которые недоступны для получения традиционными методами, в частности олигомеризацией этилена.

Нефть представляет собой смесь углеводородов C_5-C_{10} . Нефть, полученная в присутствии обычных кобальтовых катализаторов, может служить сырьем для получения олефинов [79]. Благодаря чистоте и высокому содержанию линейных парафинов, она не отравляет катализаторы и позволяет получить больший по

сравнению с нефтью нефтеперерабатывающих заводов выход олефинов. Поскольку синтетическая нефть не содержит циклических углеводородов, ее можно использовать в качестве растворителя в ряде химических процессов. В качестве компонента бензинов ценность нефти, полученной на обычных кобальтовых катализаторах, невелика вследствие низкого октанового числа. Большое количество дополнительных процессов, необходимых для получения бензина приемлемого качества, не привлекательно с экономической точки зрения. При реализации синтеза Фишера-Тропша в присутствии цеолитсодержащих катализаторов получаемая нефть содержит значительное количество изопарафинов и не содержит ароматики и может служить добавкой к прямогонному бензину для улучшения его качества.

Если нефть не отделять от других жидких углеводородов, то получаемый жидкий продукт часто называют синтетической нефтью. Синтетическая нефть - прозрачная слабовязкая стабильная жидкость, представляющая собой смесь углеводородов C_5 - C_{19} нормального и изостроения [80]. Продукт может быть использован для дальнейшей переработки в моторные топлива и в качестве сырья для химической и нефтехимической промышленности или как самостоятельный товарный продукт.

Керосин (фракция углеводородов C_{10} - C_{14} может служить ценным сырьем для получения реактивных топлив и поверхностно-активных соединений [81]. Этот продукт образуется как при первичном фракционировании полученной смеси углеводородов, так и при гидрокрекинге и гидроизомеризации восков с последующим разделением в ректификационной колонне.

Дизельное топливо, является, как правило, основным целевым продуктом процесса и имеет высокое цетановое число. Такое дизельное топливо практически не содержит серы и ароматических углеводородов, а также имеет низкую точку вскипания 90 % топлива и низкую плотность.

Воск (церезин), полученный синтезом Фишера-Тропша, продукт высокого качества, находящий применение в фармакологической и парфюмерной промышленности, а также в производстве свечей, мастик, пластификаторов,

вощенной бумаги, сплавов для точного литья [82]. От продуктов минерального происхождения синтетические воски отличает высокая чистота, низкая аллергенная активность и более высокая температура плавления. Также эти тяжелые парафины характеризуются низкими показателями розлива и летучести и являются лучшим базовым сырьем для производства смазок по сравнению с продуктами нефтепереработки [83]. Основа для производства масел, получаемая из воска гидрокрекингом и гидроизомеризацией, не требует последующих процессов очистки масел от соединений серы и ароматических углеводородов [84]. Отсутствие в этих маслах примесей гетероатомов, низкое содержание ароматических соединений делают их менее коррозионно-активными.

В высокотемпературном синтезе Фишера-Тропша в присутствии железных катализаторов образуется 5-6 мас.% кислородсодержащих соединений. При больших объемах производства выход этих продуктов может быть достаточным для получения индивидуальных веществ. Средняя молекулярная масса смеси жидких и твердых углеводородов определяется примененным катализатором и условиями синтеза. В низкотемпературном процессе содержание углеводородов с температурой кипения выше 370°C (восков) может составлять 40 % и более, в высокотемпературном преобладают углеводороды бензиновой фракции, причем содержание олефинов в них достигает 70 %. Содержание ароматических углеводородов в нефти (бензиновой фракции), полученной высокотемпературным синтезом, удовлетворяет современным требованиям к автомобильному бензину. Но содержание олефинов велико, а октановое число низко для современных автомобильных двигателей.

1.9. Квантово-химические методы расчета

Основным предметом квантовой химии является исследование химических и физических свойств веществ на атомарном уровне. Вследствие того, что сложность изучаемых объектов не позволяет находить явные решения уравнений, описывающих процессы в химических системах, применяются приближенные методы расчета. Широкое распространение получили программные комплексы,

работа с которыми благодаря повсеместному использованию высокопроизводительных персональных компьютеров стала возможной во многих научно-исследовательских центрах.

Для расчета структуры и состояния молекул химических соединений используются различные по своей сложности методы.

Квантово-химические расчеты структуры и состояния молекул являются очень мощным инструментом не только для исследования известных химических реакций и отдельных химических веществ, но и для компьютерного моделирования еще не описанных реакций и еще не известных химических соединений.

Согласно приближению Борна-Оппенгеймера, обычно применяемому в квантовой механике, уравнение Шредингера для молекулы можно разделить на две части, каждая из которых описывает движение электронов и ядер соответственно, и оба вида движения можно рассматривать независимо друг от друга. Это приближение для изучения молекул используется в двух вариантах.

Если изучается электронная структура, то поступают так: с помощью некоторого метода устанавливают положения ядер, а затем исследуют электронную структуру, считая положения ядер неизменными.

Энергия молекулы в основном электронном состоянии представляет собой функцию ее ядерных координат. Поверхность Борна-Оппенгеймера на самом деле является многомерным пространством, описывающим энергию молекулы как функцию положения ядер.

Для реализации квантово-механического подхода к исследованию молекул обычно делаются некоторые упрощения; чаще всего это относится к использованию приближения самосогласованного поля Хартри - Фока. Точность так называемых неэмпирических методов квантово-химических расчетов геометрического строения молекул изменяется в широких пределах (от умеренной до очень высокой) в зависимости от вида применяемых атомных волновых функций. Минимальный базисный набор орбиталей Слейтера (так называемый набор STO-3G, где орбитали записаны в виде функций Гаусса: три из

них аппроксимируют слейтеровскую орбиталь), дает довольно приемлемые результаты, которые примерно в десять раз хуже по точности, чем соответствующие результаты молекулярной механики. Если же вычисления проводятся с расширенным базисным набором, включающим d-орбитали для элементов второго периода и p-орбитали атома водорода, то структурные и энергетические данные получаются с точностью, сравнимой с результатами молекулярной механики.

В настоящее время на практике используются некоторые упрощенные варианты неэмпирических расчетов, дающие достаточно хорошие результаты. Эти методы называются полуэмпирическими. Причина такого названия кроется в том, что для компенсации некоторых допущений (например, пренебрегают вычислением так называемых электронных интегралов) в расчетную процедуру вводятся параметры, численное значение которых выбирается достижением соответствия с результатами неэмпирических вычислений или же чаще с экспериментальными данными.

Полуэмпирические квантово-механические методы описывают молекулярные структуры в терминах явных взаимодействий между электронами и ядрами. Все методы квантовой механики, включающие точное решение уравнения Шредингера и полуэмпирические приближения, основаны на следующих принципах:

- ядра и электроны различаются друг от друга;
- электрон-электронные взаимодействия обычно усредняются, а электрон-ядерные взаимодействия рассматриваются в явном виде;
- взаимодействия обусловлены ядерными и электронными зарядами (то есть потенциальной энергией) и движением электронов;
- все эти взаимодействия однозначно определяют специфическое распределение ядер и электронов в соответствии с их энергией.

Так как процесс синтеза Фишера-Тропша является сложным многокомпонентным процессом механизмов проведения синтеза углеводов

из CO и H₂ существует достаточно много. При помощи квантово-химических расчетов можно определять оптимальную геометрию системы, колебательные спектры, энергии основных состояний, термодинамические параметры, параметры электрических полей и распределения электронной плотности. Совместное использование расчетов и экспериментальных методов приводит к получению новых данных и позволяет проверить или объяснить результаты экспериментов.

В настоящее время квантово-химические расчеты активно применяются для исследования как гомогенных, так и гетерогенных химических процессов.

В работе [85] проводили исследования направленные на изучение механизма синтеза, с применением теории функционала плотности. Энергии активации C₁ + C₁ связи и реакции гидрирования углерода на плоских и ступенчатых поверхностях были рассчитаны и проанализированы. Кроме того, покрытия адсорбированных видов C₁ были оценены, и скорость реакции всех возможных путей C₁ + C₁ связи были также количественно оценены. Полученные результаты позволяют предположить, что реакции CH₂ + CH₂ и CH₃ + C на этих этапах, скорее всего, будут ключевыми шагами сочетания C₁ + C₁ в синтезе Фишера-Тропша на Co катализаторе. Реакции C₂ + C₁ и C₃ + C₁ связями также были изучены. Результаты показывают, что в дополнение к путям RCH + CH₂ и RCH₂ + C, реакции в сочетании RC + C и RC + CH может также способствовать росту цепи после того, C₁.

В данной работе [86] авторы изучили альфа-олефин, селективность в реакции Фишера-Тропша синтеза с использованием теории функционала плотности. Рассчитали соответствующие элементарные шаги от C₂ до C₆ видов. Результаты показали, что барьеры реакций гидрирования и дегидрирования были постоянными с различной длиной цепи, а также энергий хемосорбции альфа-олефинов из расчетов DFT также были очень похожи, за исключением того вида C₂. Простое выражение отношения парафина/олефин было получено на основании кинетической модели. Комбинируя выражения соотношения парафина/олефин результаты расчетов, экспериментальные данные

удовлетворительно объясняются. Выяснилось, что физическое происхождение от длины цепи зависимости соотношения парафина/олефин длина цепи представляет зависимость как Ван - Дер - Ваальса. Взаимодействия между адсорбированными альфа - олефинами и металлических поверхностями, энтропийная разница между адсорбированным и газообразных альфа-олефинов, и что больше энергии хемосорбции этилена является основной причиной для ненормального соотношения этан/этилен.

Авторами была изучена вероятность роста цепи (значение α) так как является одним из наиболее важных параметров при синтезе Фишера-Тропша (ФТ) [87]. Для того, чтобы получить представление о вероятности роста цепи, систематически изучались реакции гидрогенизации и реакции сочетания C-C с различной длиной цепи на ступенчатом Co (0001) с использованием функционала плотности. Исследовали поведение значения альфа наблюдаемого экспериментально. Результаты высокого выхода метана из более низкой скорости роста цепи для C₁ + C₁ связи по сравнению с другими реакциями. После того, как C₁, отклонилось от распределения продуктов синтеза от Андерсона распределение Шульца-Флори обусловлено зависимостью от длины отношение парафина / олефинов цепи.

В работе [88] Проводился термодинамический анализ различных путей реакций планируемые для определения термодинамической возможности Фишера-Тропша реакций на моно- и двухатомного Ru-комплекса. Ru(CO)₂ и Ru₂(CO)₉ были взяты в качестве исходных комплексов. Расчеты показывают, что как минимум два смежных атома металла требуется для C-O разрыв связи и роста цепи в синтезе Фишера-Тропша. Механизм CO-вставки, представляется как, термодинамически наиболее целесообразным для реакций на моно- и двухатомного Ru-комплекса.

В работе [89] были исследованы основные подходы к рассмотрению механизма адсорбции CO на низкотемпературных Zn-Cu-Al катализаторах. С помощью квантово-химических методов расчета проведен анализ механизма синтеза, учитывающий образование положительно заряженного

хемосорбированного комплекса. Исследованы структуры активных центров катализаторов. Были рассчитаны энергии связи между адсорбированной молекулой CO и активным центром катализатора. С помощью квантово-химических методов расчета проанализирован механизма синтеза, основанный на образовании на поверхности катализатора положительно заряженного хемосорбированного комплекса. В качестве активного центра выбраны наиболее часто встречающиеся в литературе структуры, состоящие из трех и шести атомов. По значениям энергий связей, полученных при расчете, показано, что наиболее энергетически выгодным является трехатомный активный центр.

Авторы проводили анализ адсорбция воды и ее диссоциации на чистую и O покрытой Co (100), Co (110) и Co (111) изучались с использованием функционала плотности теории [90]. Результаты показывают, что молекулярная вода слабо связывается с поверхностями и является возможным десорбция с чистых поверхностей. Кроме того, предварительно адсорбции атома O увеличивает связывание воды с поверхности, и заметно снижает активные барьеры диссоциации воды в OH, особенно на поверхности Co(110). В противоположность этому, активационный барьер для OH в незначительной степени влияет в присутствии атома O. В целом, это исследование показывает, что H₂O выгодно адсорбируется, образуя OH хемосорбируется на поверхности, что еще больше затрудняет H₂O диссоциации, а также иллюстрирует тот факт, что диссоциация молекул воды является структурно-чувствительным на металлических поверхностях.

В работе [91] авторами рассматривается количественный подход, чтобы понять механизм роста цепи в синтезе Фишера-Тропша на Ru, Fe, Re катализаторах. Реакции сочетания C-C широко рассчитаны на ступенчатых металлических поверхностях. Комбинируя сочетания барьеров и реагирующих стабильностью, исследуется скорость реакции всех возможных C₁+C₁ пути на металлических поверхностях. Установлено, что все переходные состояния структур похожи на эти поверхности, в то время как некоторые соединительные барьеры очень разные; доминирующие пути роста цепи на этих поверхностях

различны: $C + CH$ и $CH + CH$ на Ru поверхности, $C + CH_3$ на поверхности Fe и $C + CH$ на поверхности Re .

2. Экспериментальная часть

2.1 Описание объекта исследования.

В качестве объекта исследования были выбраны катализаторы синтеза Фишера-Тропша, полученные методом электрического взрыва проводников заданного химического состава с использованием оборудования ряда лабораторий Института физики высоких технологий Томского политехнического университета. Были приготовлены ультрадисперсные порошки Fe (8), Fe (9), Fe (10), Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe/CO (Ar), Fe/CO (H₂).

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

Таблица 2.1.1 – Химический состав проволоки (%масс.)

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

Для ЭВП требуются только источник напряжения, конденсатор, коммутатор, соединительные шины и сама взрываема проволока (рис. 2.1.2). Когда ключ S замыкается заряженный конденсатор C разряжается на ЭВП в цепи с индуктивностью L . При протекании тока проволока нагревается, и падение напряжения на ней растет. К моменту t_1 проволока плавится. Затем проволока нагревается в жидком состоянии до момента t_2 , когда ее сопротивление начинает возрастать не только за счет нагрева материала, но и за счет его взрывного расширения. В момент t_3 проволока теряет металлическую проводимость. Сопротивление ЭВП становится на несколько порядков выше, и ток в цепи обрывается. Возникший при этом импульс напряжения на индуктивности цепи может в несколько раз превышать зарядное напряжение конденсатора. Это и есть электрический взрыв, разрушение проволоки и разлет продуктов взрыва в окружающую среду. Затем наступает пауза тока, t_3-t_4 , когда промежуток с продуктами взрыва выдерживает оставшееся на конденсаторе напряжение U_p . Но продукты ЭВП расширяются, их давление падает, и в момент t_4 промежуток пробивается и начинается дуговой разряд через продукты взрыва. Перед

наработкой порошка установку вакуумируют до остаточного давления ~ 10 Па, промывают инертным газом, снова откачивают и после этого заполняют газом до заданного давлением

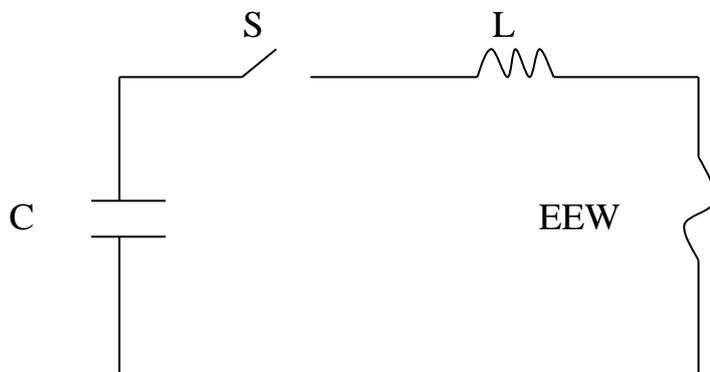


Рисунок 2.1.1 - Схема ЭВП

При определенных условиях проведения взрыва пауза тока может отсутствовать и тогда после взрыва следует дуговая стадия. Возможен ЭВП с бесконечной паузой тока, и такой взрыв представляет значительный интерес для получения УДП в метастабильном состоянии. При наличии дуговой стадии метастабильные структуры отжигаются. Физическая природа процессов, протекающих при ЭВП, достаточно сложна, о чем свидетельствует большое количество моделей разрушения проводника.

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

- время взрыва составляет 10^{-5} – 10^{-8} с;
- величина развиваемой мощности превышает 10^{13} Вт/кг;
- температура в момент взрыва может достигать значения 10^4 К и выше, давление – 10^9 Па;
- скорость разлета продуктов составляет от 1 до 5 км/с;
- одной из важнейших характеристик ЭВП является введенная в проводник энергия, определяющая скорость разлета продуктов взрыва;

- увеличение вводимой в проводник энергии приводит к увеличению доли металла, перешедшего в пароподобное состояние, но получение чисто паровой фазы считается невозможным;
- частицы формируются как за счет конденсации паровой фазы, так и за счет диспергирования жидкого металла.

Для тестирования катализатора на каталитической установке пригодны гранулы размером от 1 до 3 мм, поэтому полученные порошки предварительно подвергались таблетированию.

В качестве связующего использовался поливиниловый спирт $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-]_n$ с концентрацией 8 % масс. Порошок обрабатывался связующим в 2 этапа с промежуточным перемешиванием. Для прессования использовалась матрица с внутренним диаметром 13 мм. Ультрадисперсный порошок подвергался прессованию под давлением 25 МПа с выдержкой при максимальном давлении 30 секунд. Полученные брикеты высушивались при атмосферном давлении и комнатной температуре в течение суток. На следующем этапе брикеты подвергались дроблению в фарфоровой ступке с последующим просеиванием в сите 1-2 мм. Отобранная фракция использовалась для проведения исследований.

2.2. Аппаратурное оформление

Исследования активности катализатора проводилось на лабораторной установке, схема которой приведена на рисунке 2.2.1.

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 N_2 ») 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 противопыльный фильтр Φ 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

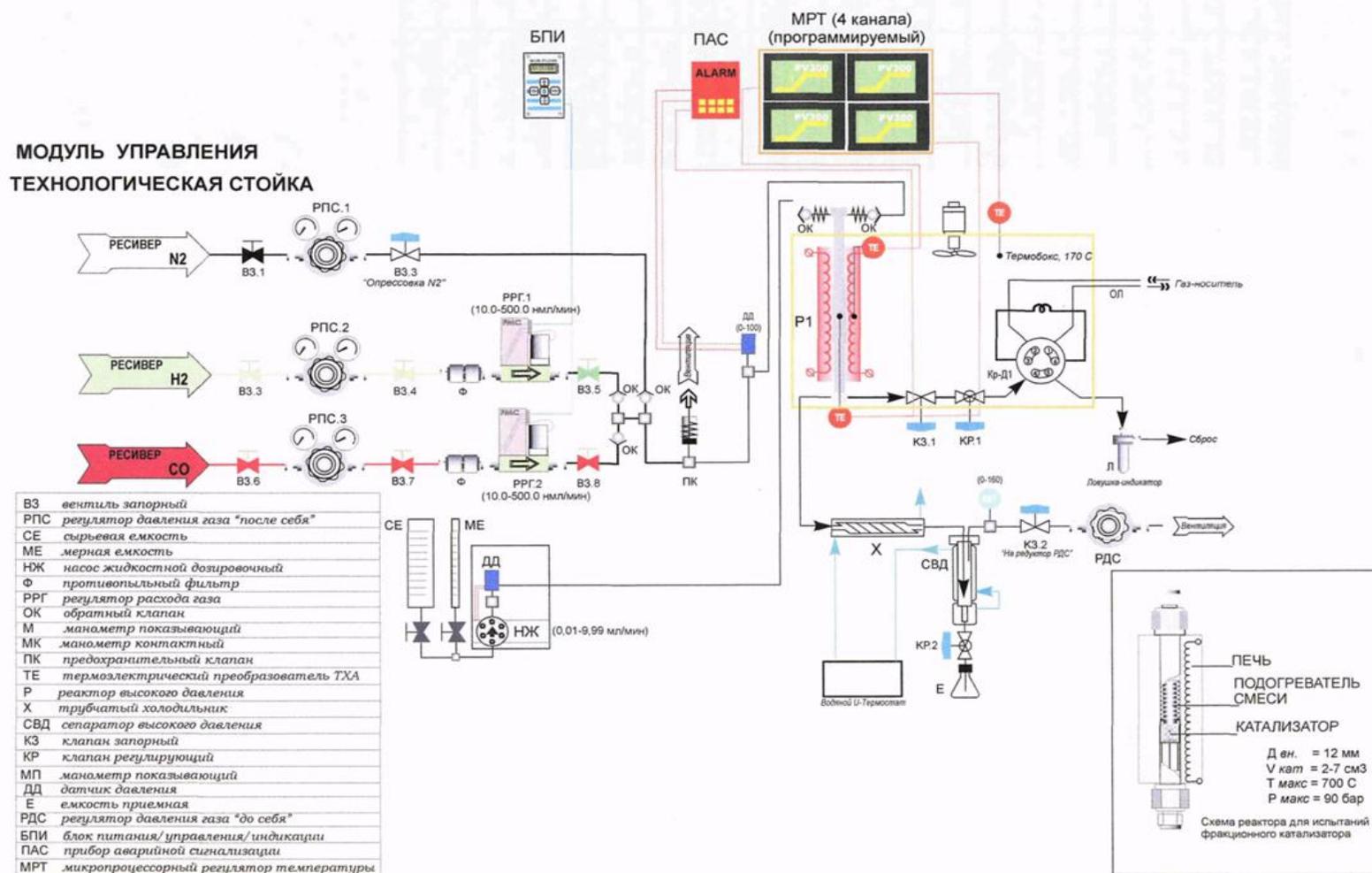


Рисунок 2.2.1- Схема лабораторной каталитической установки

Далее водород, через запорный клапан *B3.5*, через обратный клапан (*OK*) подается в каталитический реактор.

Оксид углерода используется в системе как газовый реагент и подается аналогично азоту (аргону) из баллона, через вентиль запорный *B3.6*, регулятор давления *РПС.3*, вентиль запорный *B3.7* и противопыльный фильтр Φ на регулятор расхода газа *РРГ.2*. При работе расхода газа перепад давления между входом в регулятор и выходом из него никогда не должен превышать 10 бар, т.е. набирать давление в систему необходимо постепенно. В противном случае это может привести к поломке либо самого регулятора, либо пропорционального клапана.

Далее оксид углерода, через запорный клапан *B3.8*, через обратный клапан (*OK*) подается в каталитический реактор.

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

Реакторный блок состоит из реактора, электрической печи и системы обратных клапанов. Реактор представляет собой трубу из нержавеющей стали, с внутренним диаметром 12 мм, максимальным объемом загружаемого катализатора 7,0 см³. Обогрев реактора обеспечивает однозонная электрическая печь, позволяющая поддерживать температуру по слою

катализатора с погрешностью $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Реакторный блок снабжен контролирующей термопарой, расположенной в слое катализатора.

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

После разделения продуктов, в сепараторе высокого давления, конденсат сливается через клапан регулирующий *KP.2* в приемник конденсата *E*.

Газовые продукты выходят из сепаратора высокого давления *СВД* через боковой штуцер, клапан запорный *K3.2*, редуктор обратного давления РДС в вытяжную вентиляцию и в систему аналитического контроля. Нельзя пользоваться редуктором обратного давления в качестве запорного устройства при опрессовке цикла, для этих целей перед редуктором РДС установлен запорный клапан *K3.2* («На редуктор РДС»).

Основным технологическим узлом установки является реактор с печью особенности конструкций применяемых реакторов обусловлены параметрами процесса, свойствами сред, характером протекания реакций, методикой их исследования. Для данной установки разработан специальный реактор проточного типа, позволяющий работать в условиях повышенных давлений, с навесками катализатора до $7,0 \text{ см}^3$. Конструкция реактора показана на рисунке 2.2.2. Герметизация реактора осуществляется при помощи верхнего и нижнего фланцев, закрепляемых 4-мя болтами, места соединения уплотняются при помощи тефлоновых прокладок. В верхнем фланце реактора имеются два штуцера для подвода исходных реагентов. В нижней части реактора имеется два штуцера для отвода продуктов реакции через прямоточный кожухотрубчатый теплообменник. Корпус реактора, фланцы, штуцера изготовлены из коррозионностойкой стали 12Х18Н9Т.

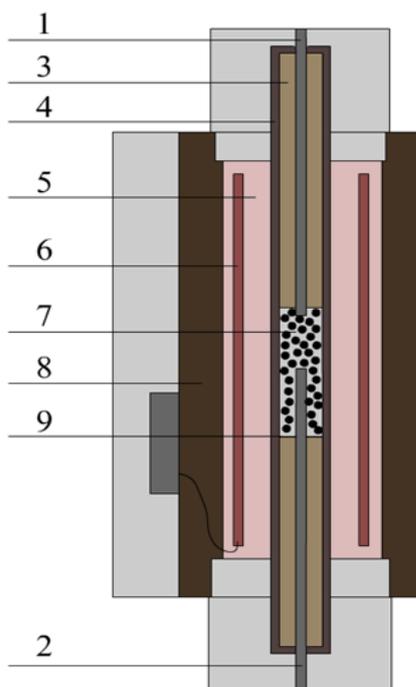


Рисунок 2.2.2 – Трубчатый реактор.

1, 2 – термопары, 3 – испаритель, 4 – корпус, 5 – медный бандаж, 6 – печь, 7 – слой катализатора, 8 – теплоизоляция, 9 – решётка

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

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

- насадочная колонка длиной 4 м с сорбентом NaX (60/80) - для обнаружения и расчета концентраций: водорода, кислорода, азота, метана и монооксида углерода (скорость газа-носителя Ar - 30 мл/мин);

- насадочная колонка длиной 1,5 м с сорбентом Carbosieve S-II (60/80) для обнаружения и расчета концентраций двуокиси углерода (скорость газа-носителя He - 30 мл/мин);
- капиллярная колонка длиной 30м Agilent HP-AL-S для обнаружения и расчета концентраций углеводородов C₁-C₆.

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

Хроматографический анализ жидких смесей проводился на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Анализ жидких проб производится с использованием хроматографической колонки с температурой - 200°C:

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

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

2.3. Проведение эксперимента

Для проведения экспериментальных исследований использовался приготовленный по ранее описанному способу катализатор Fe в среде CO. Объем пробы катализатора, загружаемого в реактор, составлял во всех случаях 10 см³. Для проведения эксперимента были выбраны следующие соотношения реагентов CO:H₂=2:1. Жидкий продукт периодически отбирался и хранился в морозильной камере, для исключения деградации и испарения. При проведении исследований варьировались значения температуры гранулометрический состав катализатора оставался неизменным.

Проведение хроматографического анализа газа, выходящего из газосепаратора в первые 15 минут опыта показало, что катализатор не нуждается в предварительном восстановлении и при рабочих условиях сразу начинает проявлять каталитическую активность. В первый час синтеза в

продуктах синтеза преобладает метан, но после 1,5 часов в газосепараторе начинают скапливаться жидкие продукты.

Расход CO и H₂ для эксперимента составлял 90 и 300 мл/мин. Эксперименты проводились в пределах 6-20 часов. В ходе чего были получены следующие результаты:

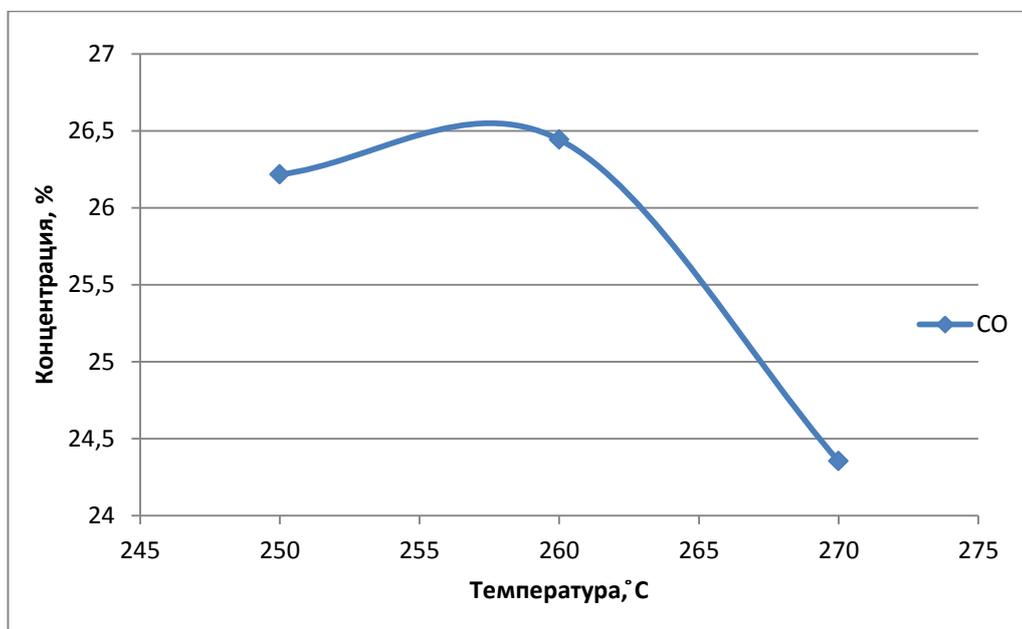


Рисунок 2.3.1. Зависимость концентрации CO от температуры при времени контакта 90 мл в мин.

На данном графике показано изменение степени конверсии от температуры. С увеличением температуры степень конверсии уменьшается. Максимальная степень конверсии достигается при 257°C и составляет 26,5 %. Проанализировав литературные источники по данному процессу выяснилось что максимальная степень превращения, которая достигалась на лабораторных проточных установках составляла всего 25% [15].

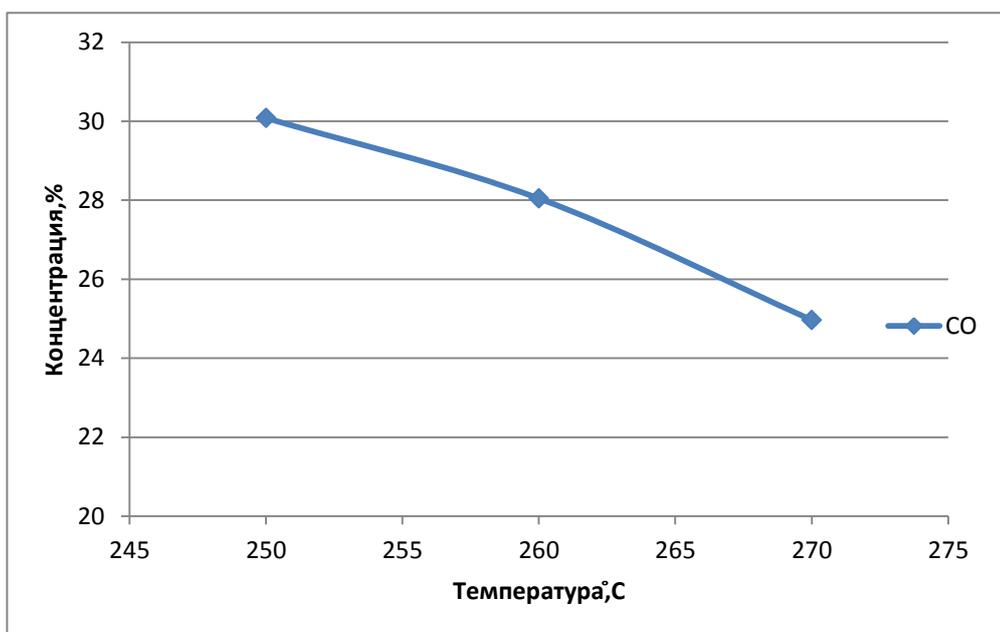


Рисунок 2.3.2. Зависимость концентрации CO от температуры при времени контакта 300 мл в мин.

В данном случае снижение содержания CO происходит медленнее. Максимальная степень конверсии значительно больше, чем при 90 мл/мин и составляет 30%.

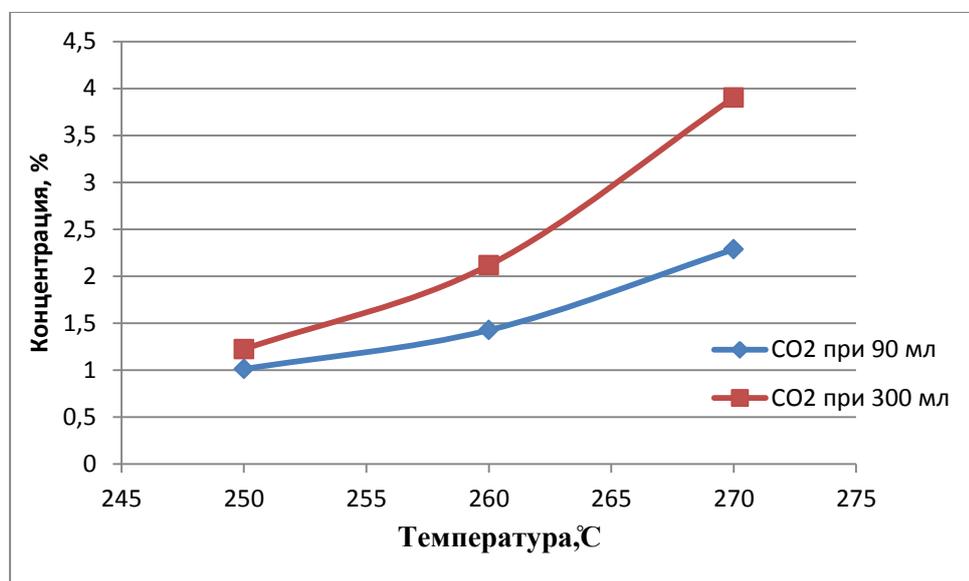


Рисунок 2.3.3. Зависимость концентрации CO₂ от температуры при времени контакта 90 мл и 300 мл в мин.

Также при увеличении степени конверсии увеличивается содержание побочного продукта CO₂ что является нежелательным. В дальнейшем ему

сложно найти применение (в качестве заводского газа и при переработке угля). Увеличение побочного продукта обуславливается наличием побочной реакции (равновесие водяного газа). Содержание оксида углерода в данном случае составляет 2,4%.

При времени контакта 300 мл в мин наблюдается наибольшее содержание CO_2 и составляет 4%.

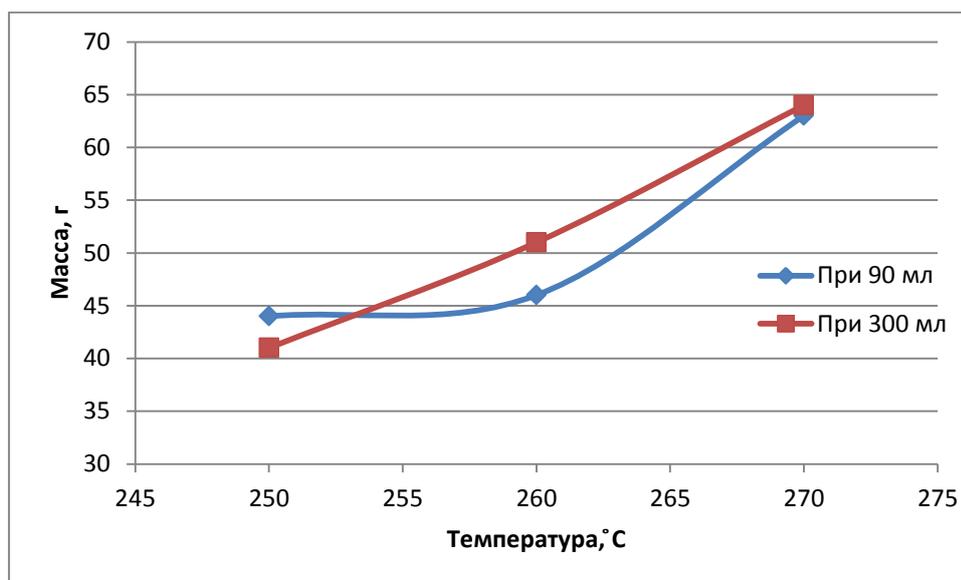


Рисунок 2.3.4. Производительность катализатора по жидким продуктам при времени контакта 90 мл и 300 мл в мин.

На данном графике показано изменение содержания жидкой части в продукте от температуры. При увеличении температуры наблюдается увеличение жидких углеводородов. Максимальное содержание составляет 63% что является большим показателем производительности по жидким углеводородам.

При времени контакта 300 мл в мин. Наблюдается увеличение содержания жидкой части в продукте что является хорошим показателем и составляет 65%.

Жидкие продукты процесса Фишера-Тропша, образующиеся из синтез-газа на промотированных железных или кобальтовых катализаторах, содержат преимущественно неразветвленные парафиновые углеводороды.

Фракции этих жидких продуктов могут использоваться в качестве дизельных и турбинных топлив с минимальной переработкой.

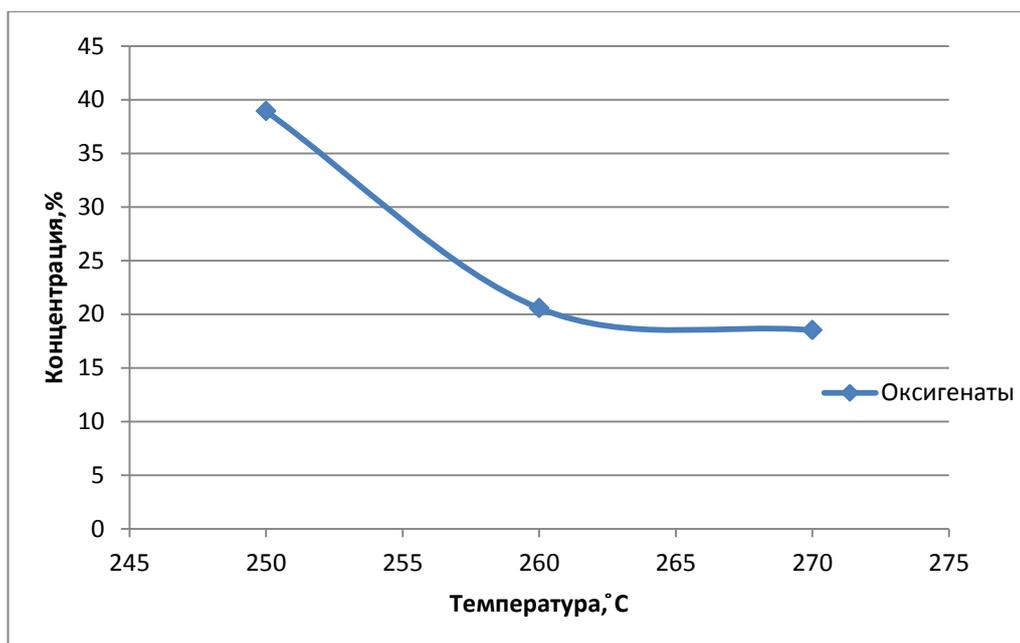


Рисунок 2.3.5. Зависимость содержания оксигенатов от температуры при времени контакта 90 мл в мин.

Наиболее эффективным путем улучшения экологических свойств автомобильных топлив является применение оксигенатов в их составе. Применение оксигенатов создает дополнительное преимущество в росте октанового числа топлива, но критически меняет его некоторые физико-химические показатели, вызывая проблемы в эксплуатации, особенно для оксигенатов класса спиртов.

В данной графической зависимости (рисунок 2.3.5) наблюдается уменьшение содержания оксигенатов с увеличением температуры. Максимальное содержание составляет 39%. Следовательно увеличение температуры является нецелесообразным, оптимальной температурой ведения процесса является 250°C.

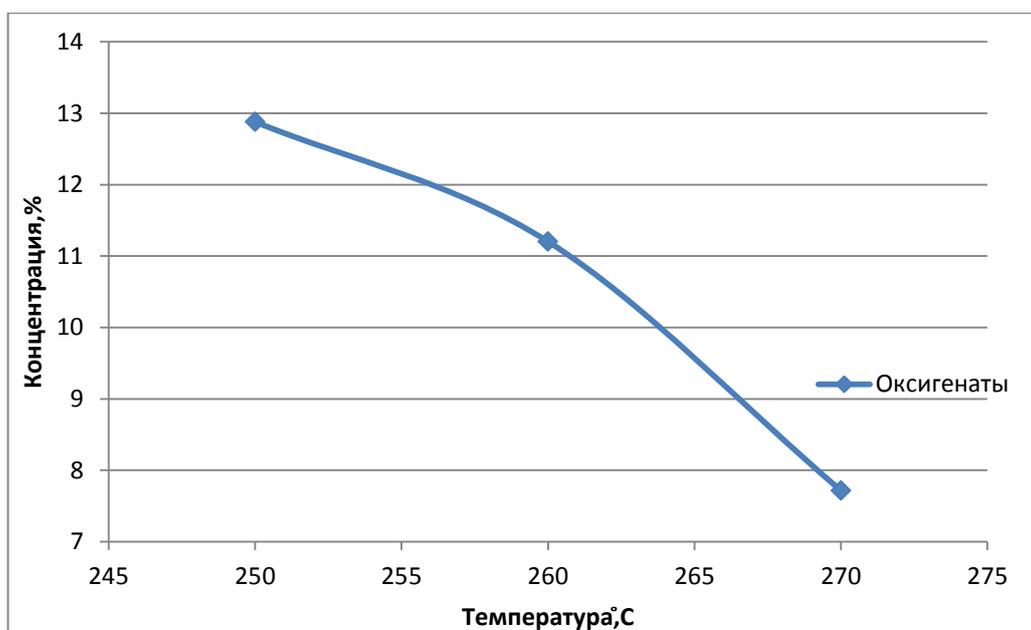


Рисунок 2.3.6. Зависимость содержания оксигенатов от температуры при времени контакта 300 мл в мин.

При увеличении времени контакта максимальное количество оксигенатов уменьшается. Оптимальной температурой ведения процесса является 250 - 260°C.

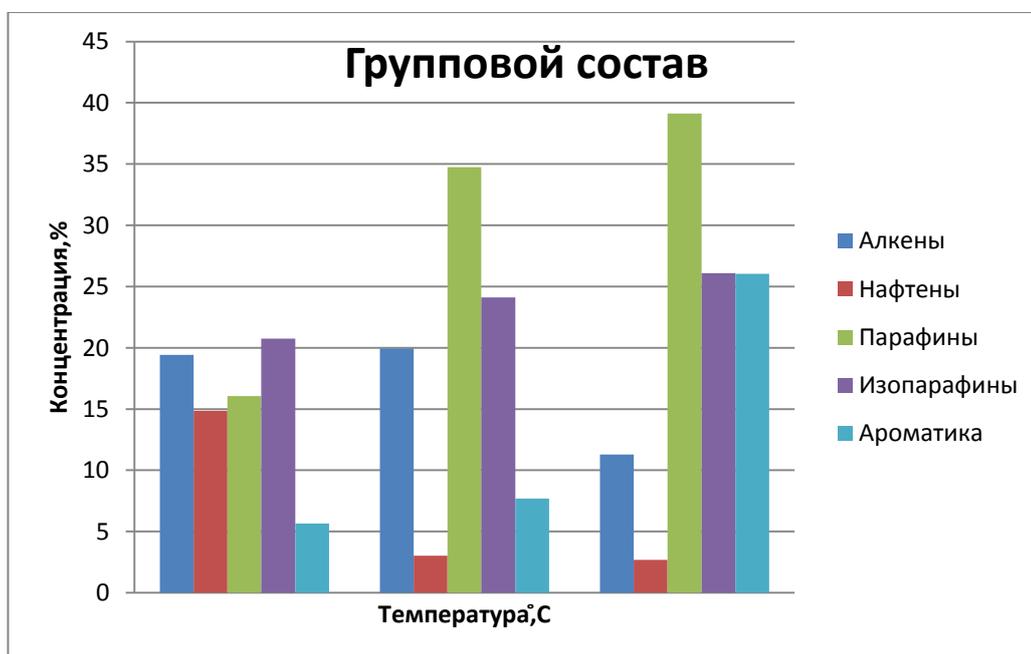


Рисунок 2.3.7. Групповое содержание компонентов в жидком продукте синтеза при времени контакта 300 мл в мин.

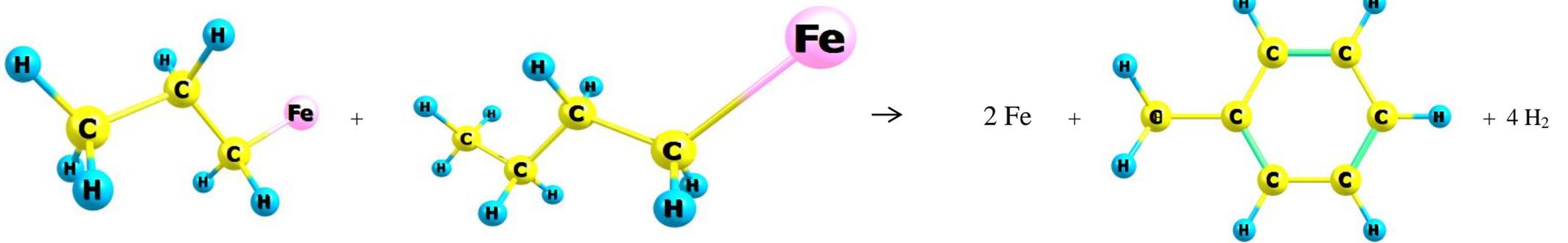
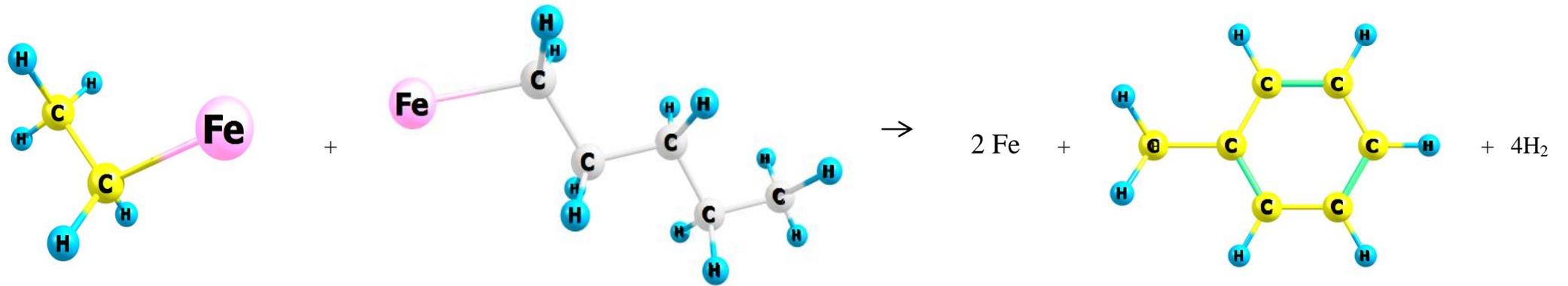
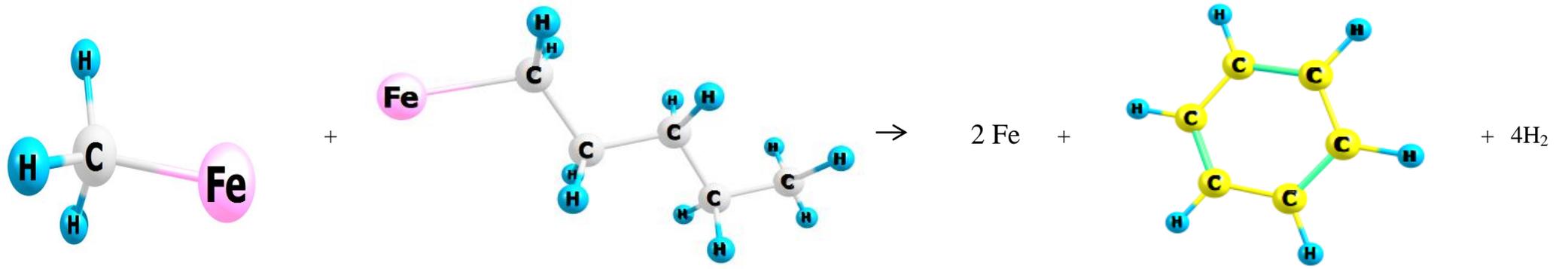
В получаемом продукте большую часть составляют парафины, наибольшее содержание наблюдается при температуре 270°C и составляет

39% что свидетельствует о том, что процесс лучше проводить при пониженных температурах. Низкие показатели содержат нафтеновые углеводороды - 5%.

С ростом температуры содержание ароматических углеводородов увеличивается. Что является одним из важных показателей качества топлива. Максимальное содержание наблюдается при температуре 270°C и составляет 25%.

Так же с ростом температуры увеличивается содержание углеводородов изостроения. Что позволяет улучшить эксплуатационные свойства топлива. Максимальное содержание наблюдается при температуре 270°C и составляет 25%.

Содержание алкенов снижается с увеличением температуры. Наибольший показатель наблюдается при температуре 250°C и составляет 19%. Вторая часть работы заключалась в исследовании механизма образования ароматических соединений с применением методов квантовой химии. С помощью программы GaussView были построены модели соединений активным центром, которых является железо. Были рассмотрены возможные варианты протекания реакции и выбраны те, где энергия Гиббса меньше нуля



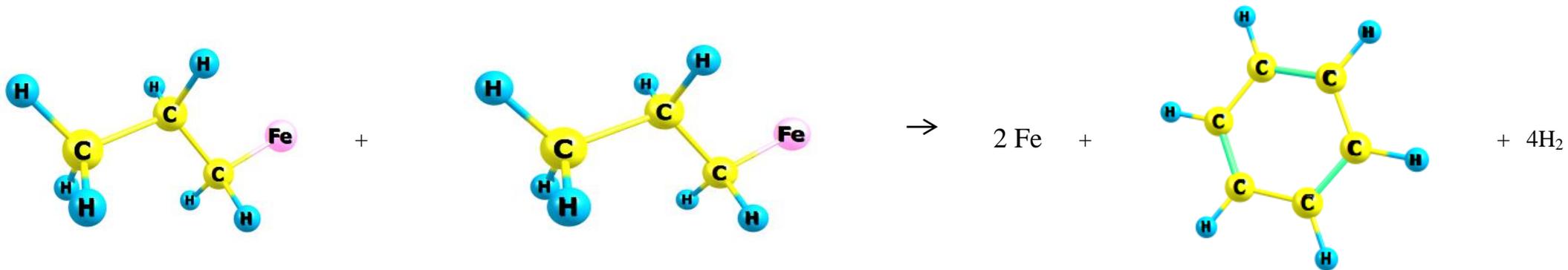
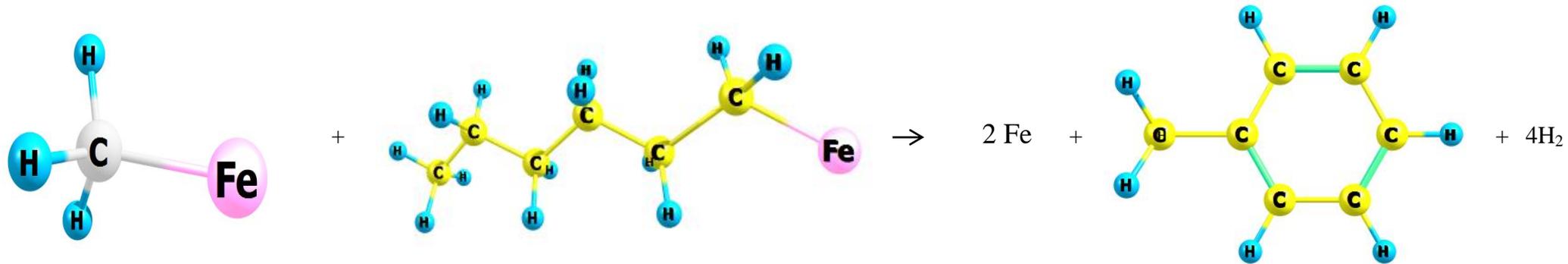
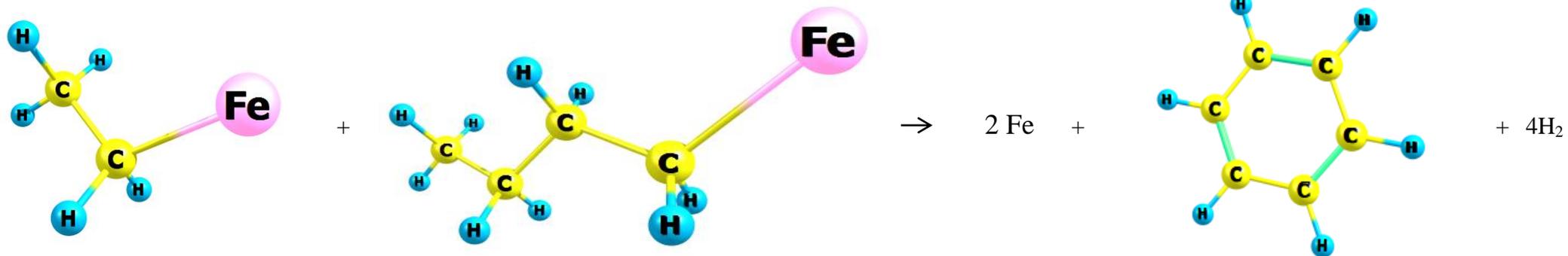


Таблица 2.3.1 - Кинетические параметры процесса.

Реакции	ΔG Hartree	ΔG ккал/ моль	ΔG кДж/моль
$\text{FeCH}_3 + \text{FeC}_5\text{H}_{11} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{C}_6\text{H}_6 + 4\text{H}_2$	0,067093	42,10149488	176,152
$\text{FeC}_2\text{H}_5 + \text{FeC}_5\text{H}_{11} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 3\text{H}_2$	1,087131	682,1850302	2854,262
$\text{FeC}_2\text{H}_5 + \text{FeC}_4\text{H}_9 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{C}_6\text{H}_6 + 4\text{H}_2$	0,102371	64,23877502	268,775
$\text{FeCH}_3 + \text{FeC}_6\text{H}_{13} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 4\text{H}_2$	0,055135	34,59773628	144,756
$\text{FeC}_3\text{H}_7 + \text{FeC}_3\text{H}_7 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{C}_6\text{H}_6 + 4\text{H}_2$	-0,098803	-61,99982113	-259,407
$\text{FeC}_3\text{H}_7 + \text{FeC}_4\text{H}_9 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 4\text{H}_2$	0,079792	50,07023802	209,493

По результатам данной таблицы следует, что из всех рассмотренных реакций наиболее вероятной для получения ароматических соединений является всего одна реакция $\text{FeC}_3\text{H}_7 + \text{FeC}_3\text{H}_7 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{C}_6\text{H}_6 + 4\text{H}_2$ энергия Гиббса которой составляет -259,407 кДж/моль. Наибольшее значение энергии Гиббса наблюдается у реакции $\text{FeC}_2\text{H}_5 + \text{FeC}_5\text{H}_{11} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 3\text{H}_2$ - 2854,262 кДж/моль это свидетельствует о том, что образование ароматических углеводородов по данному механизму невозможно.

3. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

3.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования

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

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

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга). Можно применять географический, демографический, поведенческий и иные критерии сегментирования рынка потребителей, возможно применение их комбинаций с использованием таких характеристик, как возраст, пол, национальность, образование, любимые занятия, стиль жизни, социальная принадлежность, профессия, уровень дохода [92].

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

Таблица 3.1.1 – Карта сегментирования рынка

		Отрасль	
		Газодобывающие предприятия	Нефтегазодобывающие предприятия
Размер	Крупные		
	Средние		
	Мелкие		

	Sasol		Chevron		Haldor Topsoe		ОАО «GTL»
--	-------	--	---------	--	---------------	--	-----------

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

3.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

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

Целесообразно проводить данный анализ с помощью оценочной карты, пример которой приведен в табл. 3.1.2. Для этого необходимо отобрать не менее трех-четырех конкурентных товаров и разработок.

В табл. 3.1.2 приведена оценочная карта, включающая конкурентные технические разработки каталитической установки «Siemens».

Таблица 3.1.2 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических разработок

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы		Конкурентоспособность	
		Б _ф	Б _{к1}	К _ф	К _{к1}
1	2	3	4	6	7
Технические критерии оценки ресурсоэффективности					
1. Состав продукта	0,2	5	4	1,0	0,6
2. Энергоемкость процессов	0,2	4	3	0,6	0,6
3. Ресурсоэффективность	0,1	5	5	1,0	1,0
4. Надежность	0,1	4	4	0,2	0,2
5. Безопасность	0,1	5	5	0,2	0,2
Экономические критерии оценки эффективности					
3. Цена	0,1	5	4	1,0	0,6
4. Конкурентоспособность	0,1	5	5	0,3	0,4

продукта					
5. Финансирование научной разработки	0,1	3	5	0,3	0,5
Итого:	1	36	35	4,6	4,2

Б_ф – продукт проведенной исследовательской работы в Томском политехническом университете;

Б_{к1} – продукт проведенной исследовательской работы в Новочеркасском политехническом институте.

3.1.3. Диаграмма Исикава

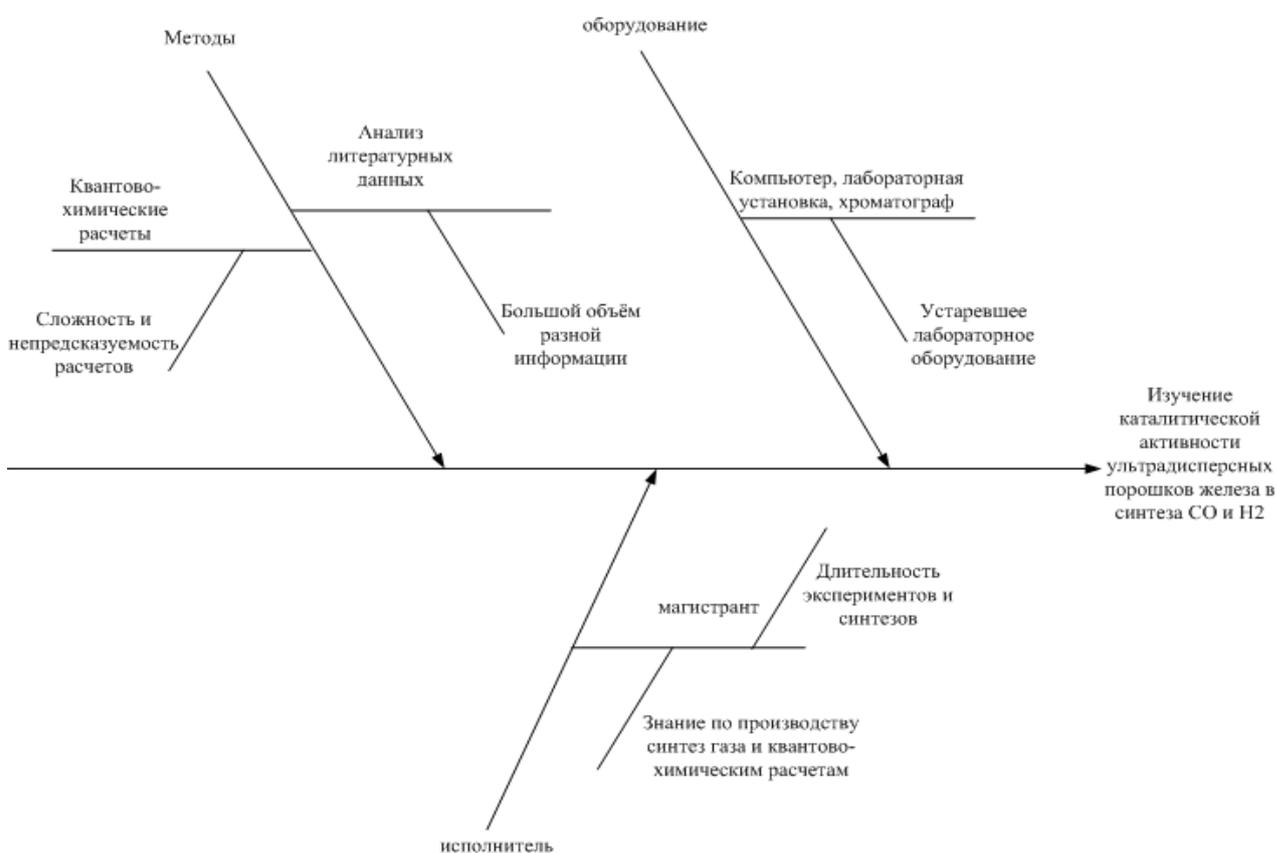


Рисунок 3.1.3 - Причинно-следственная диаграмма

3.1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации

Степень готовности научного проекта к коммерциализацию можно оценить с помощью нескольких критериев. Для оценивания есть специальный бланк оценки. Бланк оценки данного научного проекта предоставлен в таблице 3.1.4.

Таблица 3.1.4 – 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	2	2
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	2	2
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	2	2
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	2	2
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	3	3
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	2
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	1	1

8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	2
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	1	1
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	5	5
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	2	2
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	1	1
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	2
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	2	2
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	3	3
	ИТОГО БАЛЛОВ	32	32

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) равна

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i$$

$$B=32$$

Таким образом, перспективность данного проекта средняя значение $B_{\text{сум}}$ получилось 32.

3.2. Планирование управления научно-техническим проектом

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта. На рис. 3.2 представлен шаблон иерархической структуры работ по проекту [92].



Рисунок 3.2 – Иерархическая структура работ проекта

3.3. Контрольные события проекта

Контрольные события проекта представлены в таблице 3.3.1.

Таблица 3.3.1 - Контрольные события проекта

№, п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Литературный обзор по теме проекта	Июнь, 2016 г.	Литературный обзор в ВКР
2	Постановка цели и задач	Июль, 2016 г.	Раздел цели и задачи в ВКР
3	Разработка плана экспериментальных работ	Август, 2016 г.	План работ
4	Подбор материала для установки	Сентябрь, 2016 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
5	Подбор катализатор установки	Октябрь, 2016	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
6	Приготовление ультрадисперсных порошков	Ноябрь, 2016	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
7	Анализ жидких и газообразных продуктов	Декабрь, 2016	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
8	Исследование кинетических и термодинамических параметров процесса	Январь , 2017	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
9	Обсуждение результатов Доработка экспериментальной части ВКР	Февраль - март, 2017	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
10	Оформление ВКР	Апрель - июнь, 2017	Результаты экспериментов, представленных в ВКР

3.4. План проекта

В рамках планирования научного проекта был построен календарный и сетевой графики проекта.

Таблица 3.4.1 - Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Литературный обзор по теме проекта	30	01.06.15	31.07.15	Инженер (дипломник)
2	Постановка цели и задач	5	15.07.15	20.07.15	Научный руководитель, ассистент, инженер (дипломник)
3	Разработка плана экспериментальных работ	5	01.08.15	05.08.15	Научный руководитель, ассистент, инженер (дипломник)
4	Подбор материала для установки	30	01.09.15	31.09.15	Ассистент, инженер (дипломник)
5	Подбор катализатор установки	30	01.10.15	31.10.15	Ассистент, инженер (дипломник)
6	Приготовление ультрадисперсных порошков	30	01.11.15	31.11.15	Ассистент, инженер (дипломник)
7	Анализ жидких и газообразных продуктов	30	01.12.15	31.12.15	Ассистент, инженер (дипломник)
8	Исследование кинетических и термодинамических параметров процесса.	45	01.01.16	15.02.16	Ассистент, инженер (дипломник)
9	Обсуждение результатов. Доработка экспериментальной части ВКР	45	15.02.16	31.03.16	Научный руководитель, ассистент, инженер (дипломник)
10	Оформление ВКР	75	01.04.16	15.06.16	Инженер (дипломник)

№ работ	Вид работ	Исполнители	T, Кі, кал. Дн.	Продолжительность выполнения работ																													
				сент.			окт.			ноя.			дек.			январь			февр.			март			апрель			май			июнь		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	
1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель	3																														
2	Выбор направления исследований	Руководитель, магистрант	5																														
3	Календарное планирование работ по теме	Магистрант	4																														
4	Изучение литературы, составление механизма реакций, проведение расчетов	Магистрант, аспирант	110																														
5	Корректировка математической модели	Руководитель, магистрант, аспирант	40																														
6	Расчет на разработанной математической модели	Аспирант	30																														

Диаграмма Ганта – это горизонтальный ленточный график, где работы представляются временными отрезками, показывающими момент начала и окончания выполнения данных работ.

График строится с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за время дипломирования. При этом работы на графике выделяются различным цветом в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу.

3.5. Бюджет научного исследования

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

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода [92].

Сырье и материалы

В эту статью включены затраты на приобретение всех видов реактивов и материалов необходимых для выполнения НИР по данной теме. Расчет стоимости материальных затрат производился по действующим прейскурантам и ценам с учетом НДС. В стоимость материальных затрат включили транспортно-заготовительные расходы (3 – 5 % от цены). В эту же статью включили затраты на оформление документации (канцелярские принадлежности) [94].

Результаты расчета затрат на сырье, материалы и покупные изделия в процессе проведения НИР представлены в таблице 9.

Таблица 3.5.1 – Расчет затрат по статье «Сырье и материалы»

Наименование	Марка	Количество	Цена за единицу, руб. (ссылка на поставщика)	Сумма, руб.
Газовый баллон «N2»	Производство Россия		300	300
Газовый баллон «H2»	Производство Россия		300	300
Газовый баллон «CO»	Производство Россия		300	300
Железная проволока	Производство Россия		70	70
Бумага, формат А4	Производство Россия		180	180
Ручка	Производство Россия		25	25
Итого				1175

Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

В данную статью включены все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры), необходимого для проведения работ по теме НИР. Определение стоимости спецоборудования производили по действующим прейскурантам с учетом НДС. При приобретении спецоборудования учтены затраты по его доставке и монтажу в размере 15 % от его цены. Расчет затрат представлен в таблице 10 [94].

Таблица 3.5.2 - Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

№, п/п	Наименование оборудования	Количество единиц оборудования, шт	Цена единицы оборудования, руб.	Общая стоимость оборудования, руб.
1	лабораторная установка «Siemens»	1	2000000	35000
2	хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2»	1	50000	38000
3	капиллярная колонка длиной 100 м	1	10000	26500
Итого				2060000

Таблица 3.5.3 - Расчет затрат по статье «Амортизация оборудования»

Наименование оборудования	Цена оборудования, руб.	Эксплуатации оборудования, количество лет	А, руб.
лабораторная установка «Siemens»	2000000	20	100000
хроматограф газовый	50000	10	
ИТОГО			100000

Основная заработная плата исполнителей темы

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы (размер определяется Положением об оплате труда) [92].

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

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (1)$$

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

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

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

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}, \quad (2)$$

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

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (3)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

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

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

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

Расчет заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта проводили с учетом работы 3-х человек – научного руководителя, консультанта и исполнителя. На выполнение НИР понадобилось 258 рабочих дней. Баланс рабочего времени исполнителей представлен в таблице 3.5.4.

Таблица 3.5.4 - Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Ассистент	Инженер (дипломник)
Календарное число дней	365	365	365
Количество нерабочих дней	83	83	83
- выходные дни	66	66	66
- праздничные дни	17	17	17
Потери рабочего времени	24	24	24
- отпуск	24	24	24
- невыходы по болезни	-	-	-
Действительный годовой фонд рабочего времени	258	258	258

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_b \cdot (k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (4)$$

где Z_b – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

k_d – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);

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

При расчете заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта учитывались месячные должностные оклады работников, которые рассчитывались по формуле:

$$Z_m = Z_b \cdot K_p \quad (5)$$

Где Z_b – базовый оклад, руб.;

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

Расчет основной заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта проводился без учета премиального коэффициента $K_{пр}$ (определяется Положением об оплате труда) и коэффициент доплат и надбавок K_d .

Согласно информации сайта Томского политехнического университета должностной оклад (ППС) профессора доктора наук в 2015 году без учета РК составил 33162,87 руб., консультанта – 14584,32 руб., исполнителя – 7914,43 руб. Расчет основной заработной платы приведен в табл. 3.5.5.

Таблица 3.5.5 - Расчёт основной заработной платы

Исполнители	З _б , руб.	k _{пр}	k _д	k _р	З _м , руб.	З _{дн} , руб.	T _р , раб. дн.	З _{осн} , руб.
Руководитель	33162,87	-	-	1,3	43111,7	1871,5	2,5	4678,8
Ассистент (инженер)	14584,32	-	-	1,3	18959,6	823	12,5	10281,5
Инженер дипломник	7914,43	-	-	1,3	10288,8	446,6	132	58951,2

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

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

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

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}} \quad (6)$$

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

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

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

В табл. 3.5.6 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 3.5.6 - Заработная плата исполнителей НИИ

Заработная плата	Руководитель	Ассистент (инженер)	Инженер (дипломник)
Основная зарплата	4678,8	10281,5	58951,2
Дополнительная зарплата	561	1234	7074
Итого по статье С _{зп}	5240	11516	66025

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = K_{\text{внеб}} * (Z_{\text{осн}}) \quad (7)$$

Где $K_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.)

Отчисления на социальные нужды составляет 30,5 % от суммы заработной платы всех сотрудников. Отчисления на социальные нужды составляют отчисления в пенсионный фонд 22 %, отчисление на социальное страхование 2,9%, отчисления на медицинское страхование 5,1 %, страхование от несчастного случая 0,5 %.

Затраты на отчисления на социальные нужды рассчитывали по формуле:

$$Z_{\text{о.с.н.}} = 0,305 * Z_{\text{осн.}} \quad (8)$$

Где $Z_{\text{о.с.н.}}$ – затраты на отчисления на социальные нужды, руб.

Накладные расходы

В эту статью включены затраты на управление и хозяйственное обслуживание, которые могут быть отнесены непосредственно на конкретную тему. Расчет накладных расходов провели по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = K_{\text{накл}} * (Z_{\text{осн}}) \quad (9)$$

Где $K_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов составил 0,9.

Затраты на проведение НИР

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НИР. В проекте не предусмотрены затраты, связанные с выплатой дополнительной заработной платы научно –

производственного и прочего персонала проекта, научными и производственными командировками, оплатой работ, выполняемых другими организациями и предприятиями. Смета затрат приведена в таблице 3.5.7.

Таблица 3.5.7 - Смета затрат на выполнение НИР

Статьи затрат	Затраты, руб.
Сырье и материалы	1175
Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	2060000
Фонд заработной платы	82781
Отчисления на социальные нужды	22543
Накладные расходы	66520
Амортизация оборудования	100000
Итого	2333019

Проанализировав смету затрат на выполнение научно – исследовательской работы позволило сделать вывод, что существующий вариант решения, поставленной в магистерской диссертации химической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является наиболее приемлемым.

3.6. Организационная структура проекта

Данный проект представлен в виде проектной организационной структуры. Проектная организационная структура проекта представлена на рисунке 3.6.

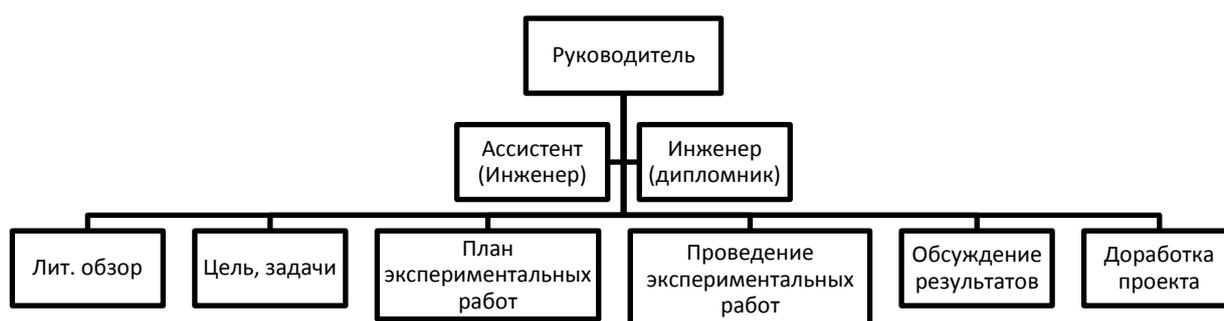


Рисунок 3.6. - Проектная организационная структура проекта

3.6.1. Матрица ответственности

С целью распределения ответственности между участниками проекта сформирована матрица ответственности (таблица 3.6.1).

Таблица 3.6.1 - Матрица ответственности

Этапы проекта	Руководитель проекта	Аспирант	Магистрант
Формирование актуальной проблемы	И	О	О
Выбор методики решения	С	О	И
Литературный обзор	С	С	И
Проведение расчетов	С	И	И
Анализ полученных данных	С	И	И
Структурирование и оформление результатов	С	О	И

Степень участия в проекте может характеризоваться следующим образом:

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

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

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

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

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

3.7. 1. 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. 3.7.1). 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:

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}}, \quad (10)$$

где I_{ϕ}^p - интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{\max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в разгах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разгах (значение меньше единицы, но больше нуля).

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

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p \quad (11)$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов; a_i – весовой коэффициент i -го параметра;

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

n – число параметров сравнения.

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

Таблица 3.7.1 - Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения
проекта

Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Вольтамперометрическая методика с использованием модификатора Текущий проект	Спектрофотометрическая методика Аналог 1
Точность определения	0,5	5	4,5
Скорость определения	0,3	4	4
Простота эксплуатации	0,2	5	4
Итого	1,00	4,7	4,25

$$I_{\text{ТП}} = 5 * 0,5 + 4 * 0,3 + 5 * 0,2 = 3,94$$

$$\text{Аналог 1} = 4,5 * 0,5 + 4 * 0,3 + 4 * 0,2 = 4,25$$

4. Социальная ответственность

4.1.1. Производственная безопасность

На всех предприятиях создаются здоровые и безопасные условия труда, устанавливаются правовые основы регулирования отношений в области охраны труда между работодателями и работниками, а также создаются условия труда, соответствующие требованиям сохранения жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности.

Обеспечение здоровых и безопасных условий труда возлагается на администрацию предприятия. Администрация обязана внедрять современные средства техники безопасности, предупреждающие производственный травматизм, и обеспечивать санитарно-гигиенические условия, предотвращающие возникновение профессиональных заболеваний работников.

Целью охраны труда является научный анализ условий труда, технологических процессов, аппаратуры и оборудования с точки зрения возможности возникновения появления опасных факторов, выделение вредных производственных веществ. На основе такого анализа определяются опасные участки производства, возможные аварийные ситуации и разрабатываются мероприятия по их устранению или ограничению последствий.

На предприятии должно обеспечиваться соблюдение законов, норм, правил и инструкций по охране труда. В отделе охраны труда должны работать инженеры по технике безопасности и пожарной безопасности.

На предприятии должен действовать административно-общественный контроль охраны труда. В каждом цехе на каждом участке производства необходимы быть журналы контроля, в которых постоянно ведутся записи и отметки о выполнении работ по созданию безопасных условий труда.

4.1.2. Анализ выявленных вредных факторов

По своей природе сам ультрадисперсный катализатор не оказывает вредного воздействия, но вещества получаемые на данном катализаторе являются опасными при определенных концентрациях.

Наиболее опасные вещества, которые выделяются при работе:

- **Углекислый газ.** В среднем даже в самых чистых с точки зрения экологии районах его доля составляет 0,03%. Именно такая концентрация (0,03%-0,05%) считается оптимальной. При 0,06% появляются симптомы легкого отравления, хорошо знакомые тем, кому приходилось бывать в душных помещениях. Человек ощущает сонливость, «муть» в голове. Он часто зевает, чувствует слабость, головную боль. Поскольку эти симптомы не напоминают привычное отравление, то обычно говорят не о нем, а о «духоте» в помещении. Длительное пребывание в атмосфере, где диоксида углерода больше 0,1% приводит к изменению ДНК. Это значит, что у человека могут развиваться тяжелые заболевания, а у его потомства вероятны мутации. 30% CO₂ в атмосфере – смертельная концентрация, в которой человек не способен пробыть более часа. Симптомы отравления проявляются четко, а смерть может наступить быстро [95].

- **Угарный газ.** Опасен, потому что он лишает возможности кровь нести кислород к жизненно важным органам, таким как сердце и мозг. Угарный газ объединяется с гемоглобином, который переносит кислород к клеткам организма, в следствии чего тот становится непригодным для транспортировки кислорода. В зависимости от вдыхаемого количества, угарный газ ухудшает координацию, обостряет сердечно-сосудистые заболевания и вызывает усталость, головную боль, слабость. Концентрация угарного газа в воздухе более 0,1% приводит к смерти в течение одного часа, а концентрация более 1,2% в течении трех минут. ПДК составляет 20 мг/м³ (около 0,0017%).

- **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). Предельно допустимая концентрация 0,1 мг/л.

- **Толуол.** Вызывает аналогичные изменения со стороны крови, но несколько слабее, чем бензол. Предельно допустимая концентрация 0,1 мг/л.

- **Сероводород.** Это высокотоксичный нервный яд, вдыхание которого в концентрации 1000 мг/м³ и выше может привести к смерти. ПДК сероводорода (H₂S) в воздухе в рабочей зоне - 10 мг/м³. ПДК сероводорода (H₂S) в воздухе населенных мест - 0,008 мг/м³.

Шумы и вибрации оказывают негативное влияние на здоровье человека. Шум может быть тональным и импульсным.

Уменьшить уровень шума возможно использованием звукопоглощающих материалов с максимальными коэффициентами звукопоглощения в области частот 63-8000 Гц для отделки помещений (разрешенных органами и учреждениями Госсанэпиднадзора), подтвержденных специальными акустическими расчетами. Допустимые нормы шума в производственных помещениях не более 80 дБ [98].

Для снижения уровня шума и вибраций оборудование и приборы устанавливают на фундаменты и амортизирующие прокладки, описанные в нормативных документах. Вибрации оборудования на рабочих местах не превышают допустимых величин, установленных [98].

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 должна превышать 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 [99].

Микроклимат рабочего помещения. Согласно [97] рабочее помещение для категории тяжести работ 1а (энергозатраты до 139 Вт) температура воздуха должна быть в холодный период года не более 22-24°C, в теплый период года 20-25°C. Относительная влажность должна составлять 40-60%, скорость движения воздуха - 0,1 м/с. Для поддержания оптимальных значений микроклимата используется система отопления и кондиционирования воздуха. Для повышения влажности воздуха в помещении применяются увлажнители воздуха с дистиллированной или кипяченой питьевой водой.

Ионный состав воздуха должен содержать следующее количество отрицательных и положительных аэроионов; минимально необходимый уровень 600 и 400 ионов в 1 см³ воздуха; оптимальный уровень 3 000-5 000 и 1 500-3 000 ионов в 1 см³ воздуха; максимально допустимый – 50 000 ионов в 1 см³ воздуха [97].

4.1.3. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации

Электробезопасность

Помещение, в котором проводилась работа, относится к категории помещений повышенной опасности, так как в лаборатории хранятся и используются горючие вещества.

В помещении должны обеспечиваться следующие условия:

1. Температура окружающей среды от 15°C до 35 °C;
2. Относительная влажность не более 80% при 25°C;
3. Окружающая среда - невзрывоопасна, не содержащая значительного количества токопроводящей пыли, агрессивных газов.

Безопасность 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 предотвращения возникновения зарядов статического электричества, защиты от вторичных проявлений молнии предусмотрены следующие мероприятия:

- все металлическое и электропроводное неметаллическое оборудование, аппаратура, коммуникации, металлоконструкции установки присоединены к заземляющему устройству и представляют собой на всем протяжении непрерывную электрическую цепь;
- все аппараты и трубопроводы герметизированы;
- диаметры всех трубопроводов рассчитаны и приняты с учетом допустимых скоростей движения жидкости по трубопроводам;
- для предотвращения возникновения опасных искровых разрядов при движении газов и паров в трубопроводах и аппаратах исключено присутствие в газовых и паровых потоках твердых частиц;
- емкости и колонны оснащены буйковыми и поплавковыми уровнемерами, которые устанавливаются непосредственно на фланце выносных камер или на корпусе технологических аппаратов, имеющих заземление;
- с целью исключения налива нефтепродуктов свободнопадающей струей (для предотвращения накапливания статического электричества) предусмотрено поступление продуктов в сосуды ниже уровня находящихся в них остатков

жидкости. Расстояние от концов загрузочных труб до дна резервуаров и емкостей составляет не более 200 мм.

Пожаровзрывобезопасность

Ситуации, которые могут привести к пожару:

1. Термическое лопание колбы с легковоспламеняющимися жидкостями. Для локализации очага пожара рекомендуется под установку с колбой заранее помещать металлический поддон с загнутыми краями.

2. Смешивание веществ дающих экзотермическую реакцию с воспламеняющимися материалами. Были случаи возгорания смесей сульфата меди с железом и опилками, негашенной извести с опилками или углем и т.д.

3. Работа с очень легковоспламеняющимися жидкостями (диэтиловый эфир, сероуглерод) и горючими газами если в помещении находятся источники с открытым пламенем или сильнонагретые предметы. Есть также мнение, что работа с эфиром на открытом пламени более безопасна, вследствие того, что нет риска образования больших объемов паровоздушной смеси.

4. Работа с щелочными, щелочноземельными металлами, их гидридами, ацетиленидами, а также с металлоорганическими веществами содержащими щелочные, щелочноземельные металлы, алюминий должна проводится в отсутствии влаги.

Для своевременной ликвидации очагов возможных загораний применяются первичные средства пожаротушения, к которым относятся:

- ящики с песком и лопатами, которые находятся на аппаратном дворе, в доступном месте;

- асбестовое полотно;

- водяной пар;

- огнетушители порошковые ОП-8, ОП-5, ОП-4;

- огнетушители углекислотные ОУ-5, ОУ-10;
- вода;

Средства пожаротушения и противопожарный инвентарь должны быть в исправном состоянии и окрашен в красный цвет [100].

Термические опасности

Так как процесс на каталитической установке протекает при высоких температурах (до 410°C) могут возникнуть термические поражения.

К ним относятся ожоги и холодовая травма. Ожоги – это повреждения тканей, вызванные действием высокой температуры, химических веществ и лучевой энергии.

Термические ожоги возникают тогда, когда степень поглощения тепла превысит степень его рассеивания, вследствие чего температура тканей начинает повышаться до уровня, при котором происходит клеточный распад. Причины термических ожогов:

- контакт с горячими жидкостями, паром;
- контакт с пламенем;
- контакт с горячими предметами;
- контакт с горячими клейкими веществами (смолы, битум, асфальт);
- контакт с зажигательными смесями (напалм, пирогель, термит, белый фосфор);
- контакт с электричеством;
- солнечные ожоги;
- вдыхание горячего воздуха, пара – ожог дыхательных путей.

4.2. Экологическая безопасность

4.2.1. Анализ воздействия на атмосферу

Летучие органические соединения (бензол, толуол, ксилол) оказывают вредное воздействие на экологию. В окружающую среду бензол поступает со

сточными водами и газообразными выбросами производств органического синтеза, нефтехимических, химико-фармацевтических производств, предприятий по производству пластмасс, взрывчатых веществ, ионообменных смол, лаков, красок и искусственной кожи. Содержится он и в выхлопах автотранспорта. Выброс бензола в атмосферный воздух в России оценивается в 13-24 тыс. т в год. Из водоемов бензол быстро испаряется в атмосферу. Среднесуточная ПДК бензола в атмосферном воздухе -100 мкг/м³, в питьевой воде - 0,01 мг/л [96].

Бензол обладает канцерогенным, мутагенным, эмбриотическим, тератогенным и аллергическим действием.

Толуолы и ксилолы поступают в окружающую среду со сточными водами преимущественно предприятий нефтеперерабатывающей и химической промышленности. Они могут длительное время сохраняться и мигрировать в фунтовых водах. ПДК толуола в водах водоемисточников составляет 0,5 мг/л, ксилолов - 0,05 мг/л.

Основными вредными веществами, выбрасываемыми в атмосферу являются углеводородные газы, катализаторная пыль, метанол, сернистый ангидрид, окись углерода, окислы азота и сероводород.

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

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

Содержание нефтепродуктов в сточных водах с установки не должно превышать 1000 мг/л, рН сточных вод - не более 9,0 ед.

4.3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Одним из важнейших факторов в безопасности жизнедеятельности людей является подготовленность к чрезвычайным ситуациям. Чрезвычайная ситуация - это совокупность таких обстоятельств, которые сопровождаются разрушениями зданий, сооружений, материальных ценностей, поражения и гибелью людей [102].

4.3.1. Перечень возможных ЧС, при разработке и эксплуатации

- прекращение подачи сырья;
- прекращение подачи электроэнергии;
- нарушение герметичности соединений трубопроводов, аппаратов или их разрыв;
- нарушение санитарно-гигиенического режима;
- неисправность средств контроля и автоматики.

4.3.2. Выбор наиболее типичной ЧС

В случае разлива застывающих нефтепродуктов (вакуумного дистиллята, тяжелого газойля) место разлива посыпается песком. Загрязненный песок вывозится в безопасное место.

При разливе бензина или прорыве газа через не плотности фланцевых соединений создается сильная загазованность и возникает опасность взрыва. С целью предотвращения отравления людей на других участках при распространении волны газа, необходимо оповестить соседние установки о происшедшей аварии [101].

Обслуживающий персонал, ликвидирующий разлив, должен использовать средства защиты органов дыхания.

Бензин с территории смывается обильным количеством воды через ливнеприемники в промливневую канализацию до исчезновения блесков пленки бензина на поверхности стоков.

Рассыпанный по территории при загрузке или ремонте катализатор собирается и вывозится с установки.

4.4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Безопасные условия и охрану труда в организации обязан обеспечить работодатель. В процессе производственной деятельности работодатель обязан

обеспечить выполнение установленных законодательством условий безопасности, в том числе:

- безопасность работников при эксплуатации зданий, сооружений, оборудования, осуществлении технологических процессов, а также применяемых в производстве инструментов, сырья и материалов;
- применение средств индивидуальной и коллективной защиты работников;
- приобретение и выдачу специальной одежды, специальной обуви, других средств индивидуальной защиты;
- обучение безопасным методам и приемам выполнения работ;
- недопущение работников моложе 18 лет к работам на опасных производственных объектах, а также работников, не прошедших обязательные медицинские обследования или имеющих медицинские противопоказания.

Работники, занятые на работах с опасными и вредными условиями труда, должны проходить обязательные предварительные (при поступлении на работу) и периодические (в возрасте до 21 года - ежегодные) медицинские осмотры (обследования) для определения пригодности этих работников для выполнения поручаемой работы.

Работники могут проходить внеочередные медицинские осмотры (обследования) при наличии соответствующих медицинских рекомендаций.

При выполнении работ, связанных с повышенной опасностью (влияние вредных веществ, неблагоприятные производственные факторы), работники должны проходить обязательное психиатрическое освидетельствование не реже одного раза в пять лет в порядке, устанавливаемом Правительством Российской Федерации.

К работам на опасных производственных объектах допускаются работники после обучения безопасным методам и приемам выполнения работ, стажировки на рабочем месте, проверки знаний и практических навыков, проведения

инструктажа по безопасности труда на рабочем месте и при наличии удостоверения, дающего право допуска к определенному виду работ.

Срок стажировки устанавливается работодателем, но не может быть менее двух недель.

В области охраны труда работник обязан:

- соблюдать требования охраны труда, установленные законами и иными нормативными правовыми актами, настоящими Правилами и инструкциями по охране труда, разработанными работодателем в установленном порядке;
- правильно применять средства индивидуальной и коллективной защиты;
- проходить обучение безопасным методам и приемам выполнения работ по охране труда, оказанию первой помощи при несчастных случаях на производстве, инструктаж по охране труда, стажировку на рабочем месте, проверку знаний требований охраны труда;
- немедленно извещать своего непосредственного или вышестоящего руководителя о любой ситуации, угрожающей жизни и здоровью людей, о каждом несчастном случае на производстве, или об ухудшении состояния своего здоровья, в том числе о проявлении признаков острого профессионального заболевания (отравления);
- проходить обязательные предварительные (при поступлении на работу) и периодические (в течение трудовой деятельности) медицинские осмотры (обследования);
- в установленном порядке приостанавливать работу в случае аварии или инцидента на опасном производственном объекте.

4.4.1. Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства

Согласно ТК РФ, N 197 -ФЗ каждый работник имеет право на:

- рабочее место, соответствующее требованиям охраны труда;
- обязательное социальное страхование от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний в соответствии с федеральным законом;

- получение достоверной информации от работодателя, соответствующих государственных органов и общественных организаций об условиях и охране труда на рабочем месте, о существующем риске повреждения здоровья, а также о мерах по защите от воздействия вредных и (или) опасных производственных факторов;

- отказ от выполнения работ в случае возникновения опасности для его жизни и здоровья вследствие нарушения требований охраны труда, за исключением случаев, предусмотренных федеральными законами, до устранения такой опасности;

- обеспечение средствами индивидуальной и коллективной защиты в соответствии с требованиями охраны труда за счет средств работодателя;

- обучение безопасным методам и приемам труда за счет средств работодателя;

- личное участие или участие через своих представителей в рассмотрении вопросов, связанных с обеспечением безопасных условий труда на его рабочем месте, и в расследовании происшедшего с ним несчастного случая на производстве или профессионального заболевания;

- внеочередной медицинский осмотр в соответствии с медицинскими рекомендациями с сохранением за ним места работы (должности) и среднего заработка во время прохождения указанного медицинского осмотра;

- гарантии и компенсации, установленные в соответствии с настоящим Кодексом, коллективным договором, соглашением, локальным нормативным

актом, трудовым договором, если он занят на работах с вредными и (или) опасными условиями труда.

- повышенные или дополнительные гарантии и компенсации за работу на работах с вредными и (или) опасными условиями труда могут устанавливаться коллективным договором, локальным нормативным актом с учетом финансово-экономического положения работодателя.

Выводы

В ходе выполнения работы были проведены экспериментальные исследования, направленные на изучение влияния технологических параметров синтеза Фишера-Тропша на получаемые жидкие продукты, а так же механизм образования ароматических углеводородов. По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1) Был проведен обзор используемых технологий и мировых тенденций в сфере GTL, а также экономических аспектов производства синтетических жидких топлив.

2) Для приготовления фракции ультрадисперсного железного катализатора целесообразно использовать метод брикетирования с применением поливинилового спирта в качестве связующего агента. Полученные брикеты обладают достаточной механической прочностью для проведения экспериментальных исследований.

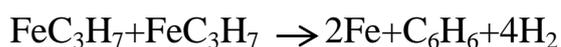
3) Ультрадисперсные железные катализаторы синтеза Фишера-Тропша, полученные методом ЭВП, обладают высокой каталитической активностью и пригодны для синтеза углеводородов в широком спектре технологических параметров. Наибольшая степень конверсии была получена при соотношении $H_2:CO=2:1$ при температуре равной $250^\circ C$ времени контакта 300 мл и составляет 30 %.

4) Была рассчитана производительность катализатора по жидким углеводородам. Продолжительность синтеза составила около 20 часов и максимальное количество жидкого продукта составило 65 г при температуре $270^\circ C$ и времени контакта 300мл.

5) Проведя анализ жидких углеводородов наблюдается преобладание парафинов, наибольшее содержание наблюдается при температуре $270^\circ C$ и составляет 39% что свидетельствует о том, что процесс лучше проводить при пониженных температурах. Содержание нафтеновых углеводородов в ходе синтеза составило 5%. Содержание ароматических углеводородов составляет 25% при температуре $270^\circ C$.

б) С ростом температуры увеличивается содержание углеводородов изостроения. Что позволяет улучшить эксплуатационные свойства топлива. Максимальное содержание наблюдается при температуре 270°C и составляет 25%. Содержание алкенов снижается с увеличением температуры. Наибольший показатель наблюдается при температуре 250°C и составляет 19%. Также при увеличении температуры наблюдается снижение оксигенатов, следовательно увеличение температуры является нецелесообразным.

7) Был проведен анализ механизма образования ароматических углеводородов с помощью программы Gaussian. Были рассмотрены возможные варианты протекания реакции и выбраны те, где энергия Гиббса меньше. По результатам из всех рассмотренных реакций наиболее вероятной для получения ароматических соединений является всего одна реакция



энергия Гиббса, которая составляет -259,407 кДж/моль.

8) Были проанализированы условия труда на рабочем месте, где была разработана магистерская работа, можно сделать вывод, что лаборатория удовлетворяет необходимым нормам и в случае соблюдения техники безопасности и правил пользования компьютером работа в данном помещении не приведет к ухудшению здоровья работника. Само помещение и рабочее место в нем удовлетворяет всем нормативным требованиям. Кроме того, действие вредных и опасных факторов сведено к минимуму, т.е. микроклимат, освещение, электробезопасность и пожаробезопасность соответствуют требованиям, предъявленным в соответствующих нормативных документах.

9) Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять и выбрать более эффективный вариант решения поставленной в магистерской работе технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности, то есть разработка с применением ультрадисперсных катализаторов на основе железа является наиболее более эффективной, так как она более точна и проста в эксплуатации.

Список используемой литературы

1. Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю. Четыре поколения технологии получения синтетического жидкого топлива на основе синтеза Фишера - Тропша // Катализ в промышленности. - 2015. - №5. - С. 25-28.
2. Краснова К.М. Технология GTL - история и перспективы развития // Материалы презентации ФГУНПП "Аэрогеология". - 2006. - №7. – С. 34-36.
3. Weick L., Nimmo M. The Syntroleum process of converting natural gas into ultraclean hydrocarbons // In: Handbook of Petroleum Refining Processes, Third Edition. Ed. by Meyers R.A. McGraw-Hill Professional. - 2003. - №9. - С. 900.
4. Перспективные технологические процессы в Катаре [Электронный ресурс] // URL: www.shell.com/global/aboutshell/major-projects-2/pearl.html.2016.
5. Козюков Е.А., Крылова А.Ю., Крылова М.В. Химическая переработка природного газа // Издательство МАИ. - 2006. - №7. - С.183.
6. Риз Д.К. Промотированный катализатор синтеза Фишера - Тропша, способ его получения и способ синтеза углеводородов Фишера - Тропша // Патент РФ №2389548. - 2010. - №14. - С.45.
7. Данилов А.М., Каинский Э.Ф., Хавкин В.А. Альтернативные виды топлива: достоинства и недостатки. Проблемы применения // Российский химический журнал. - 2003. - №6. - С.4-11.
8. Каримова А.Р., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Махмутова О.Н., Теляшев Э. Г., Рахимов М. Н. Технологические аспекты переработки ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья на основе процесса Фишера – Тропша // Башкирский химический журнал. - 2016. - №2. - С.1-2.
9. Назаренко О.Б. Формирование наночастиц в условиях электрического взрыва проводников // ТПУ. - 2008. - №3. - С.87.
10. Гладченко Т.М., Попок Е.В. Свойства ультрадисперсных железных катализаторов для процесса Фишера - Тропша // Известия Томского политехнического университета. - 2011. - №3. - С69.

11. Park S.J., Kim S.M., Woo M.H., Bae J.W., Jun K.W., Ha K.S. Effects of titanium impurity on alumina surface for the activity of Co/Ti–Al₂O₃ Fischer-Tropsch catalyst // *Appl. Catal. A.* - 2012. - №12. - C.148-155.

12. Panagiotopoulou P.A., Kondarides D.I., Verykios X.E. Mechanistic aspects of the selective methanation of CO over Ru/TiO₂ catalyst // *Catal. Today.* - 2012. - №81. - C.138–147.

13. Karelavic A.P., Ruiz P.T. Mechanistic study of low temperature CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalysts // *J. Catal.* - 2013. - №13. - C. 141-153.

14. Senanayake S.D., Evans J.S., Agnoli S.M., Barrio L.A., Chen T.L., Hrbek J.S., Rodriguez J.A. Water-gas shift and CO methanation reactions over Ni-CeO₂(111) catalysts // *Top. Catal.* - 2011. - №54. - C. 34-41.

15. Jenewein B.K., Fuchs M., Hayek K. The CO methanation on Rh/CeO₂ and CeO₂/Rh model catalysts: A comparative study // *Surf. Sci.* - 2003. - №53. - C. 364-369.

16. Williams C.T., Black C.A., Weaver M.J., Takoudis C.G. Adsorption and hydrogenation of carbon monoxide on polycrystalline rhodium at high gas pressures // *J. Phys. Chem. B.* - 2000. - №101. - C.74-83.

17. Bulushev D.A., Froment G.F. *Adrifts* study of the stability and reactivity of adsorbed CO species on a Rh/γ-Al₂O₃ catalyst with a very low metal content // *J. Mol. Catal. A.* - 2000. - №39. - C. 63-72.

18. Izquierdo U.F., Barrio V.L., Bizkarra K.A., Gutierrez A.M., Arraibi J.R., Gartzia L.M., Bañuelos J.K., Lopez-Arbeloa I.A., Cambra J.F. Ni and Rh-Ni catalysts supported on zeolites for hydrogen and syngas production by biogas reforming processes // *Chem. Eng. J.* - 2014. - №38. - C. 178-188.

19. Jacquemin M.S., Beuls A.M., Ruiz P.N. Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: Insight on the reaction mechanism // *Catal. Today.* - 2010. - №57. - C.62–66.

20. Ojeda M.A., Nabar R.M., Nilekar A.U., Ishikawa A.K., Mavrikakis M.S., Iglesia E.D. CO activation pathways and the mechanism of Fischer-Tropsch synthesis // *J. Catal.* - 2010. - №73. - C. 287-297.

21. Bundhoo A., Schweicher J., Frennet A., Kruse N. Chemical transient kinetics applied to CO hydrogenation over a pure nickel catalyst // *J. Phys. Chem. C.* - 2009. - № 139. - C. 31-39.

22. Nawdali M.A., Bianchi D.S. The impact of the Ru precursor on the adsorption of CO on Ru/Al₂O₃: Amount and reactivity of the adsorbed species // *Appl. Catal.* - 2002. - №231. - C. 45-54.

23. Gual A.M., Godard C.L., Castillon S.A., Curulla-Ferre D.K., Claver C.N. Colloidal Ru, Co and Fe-nanoparticles. Synthesis and application as nanocatalysts in the Fischer-Tropsch process // *Catal. Today.* - 2012. - №183. - C. 154-171.

24. Vendelbo S.B., Johansson M.A., Mowbray D.J., Andersson M.P., Abild-Pedersen F.A., Nielsen J.H., Norskov J.K., Chorkendorff I.N. Self blocking of CO dissociation on a stepped ruthenium surface // *Top. Catal.* - 2010. - № 53. - C. 357-364.

25. Pirola C.J., Scavini M.A., Galli F.M., Vitali S.L., Comazzi A.A., Manenti F.I., Ghigna P.N. Fischer-Tropsch synthesis: EXAFS study of Ru and Pt bimetallic Co based catalysts // *Fue.* - 2014. - №32. - C. 62-70.

26. Christensen J.M., Medford A.J., Studt F., Jensen A.D. High pressure CO hydrogenation over bimetallic Pt-Co catalysts // *Catal. Lett.* - 2014. - № 43. - C. 77-82.

27. Wang C.J., Zhao H.A., Wang H.K., Liu L.A., Xiao C., Ma D.I. The effects of ionic additives on the aqueous-phase Fischer-Tropsch synthesis with a ruthenium nanoparticle catalyst // *Catal. Today.* - 2012. - № 183. - C. 143-153.

28. Balakrishnan N.M., Joseph B.K., Bhethanabotla V.R. Effect of Pt and Ru promoters on deactivation of Co catalysts by C deposition during Fischer - Tropsch synthesis: A DFT study // *Appl. Catal.* - 2013. - №63. - C. 107-115.

29. Weststrate C.J., Ciobica I.M., Saib A.M., Moodley D.J., Niemantsverdriet J.W. Fundamental issues on practical Fischer-Tropsch catalysts: How surface science can help // *Catal. Today.* - 2014. - № 25. - C. 106-112.

30. Bambal A.S., Guggilla V.S., Kugler E.L., Gardner T.H., Dadyburjor D.B. Poisoning of a silica-supported cobalt catalyst due to presence of sulfur impurities in syngas during Fischer-Tropsch synthesis: Effects of chelating agent // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2014. - №53. - C.46-57.

31. Tian D.A., Liu Z.S., Li D.N., Shi H.L., Pan W.A., Cheng Y.M. Bimetallic Ni-Fe total-methanation catalyst for the production of substitute natural gas under high pressure // *Fuel*. - 2013. - № 104. - C. 24-29.
32. Tada S.K., Kikuchi R.A., Takagaki A.S., Sugawara T.J., Oyama S.T., Satokawa S.A. Effect of metal addition to Ru/TiO₂ catalyst on selective CO methanation // *Catal. Today*. -2014. - № 54. - C. 16-21.
33. Wang G.I., Zhang K.A., Liu P.C., Hui H.N., Tan Y.A. Synthesis of light olefins from syngas over Fe-Mn-V-K catalysts in the slurry phase // *J. Ind. Eng. Chem.* - 2013. - №19. - C . 61-65.
34. Xu J.D., Zhu K.T., Weng X.F., Weng W.Z., Huang C.J., Wan H.L. Carbon nanotube-supported Fe-Mn nanoparticles: A model catalyst for direct conversion of syngas to lower olefins // *Catal. Today*. - 2013. - №15. - C. 86-94.
35. Shi B.A., Wu L.B., Liao Y.K., Jin C.H., Montavon A.S. Explanations of the formation of branched hydrocarbons during Fischer-Tropsch synthesis by alkylidene mechanism // *Top. Catal.* - 2014. - №57. - C. 51-59.
36. Pendyala V.R., Shafer W.D., Jacobs G.A., Davis B.H. Fischer-Tropsch synthesis: Effect of reaction temperature for aqueous-phase synthesis over a platinum promoted Co/alumina catalyst // *Catal. Lett.* - 2014. - №44. - C. 88-95.
37. Jermwongratanachai T/A., Jacobs G.K., Shafer W.D., Pendyala V.R., Ma W.I., Gnanamani M.K., Hopps S.O., Thomas G.A., Kitiyanan B.A., Khalid S. E. Fischer-Tropsch synthesis: TPR and XANES analysis of the impact of simulated regeneration cycles on the reducibility of Co/aluminacatalysts with different promoters (Pt, Ru, Re, Ag, Au, Rh, Ir) // *Catal. Today*. - 2014. - №28. - C. 15-21.
38. Ning W.A., Yang S.H., Chen H.P., Yamada M.O. Influences of K and Cu on coprecipitated Fe-Zn catalysts for Fischer-Tropsch reaction // *Catal. Commun.* - 2013. - №39. - C. 74-77.
39. Shimura K.H., Miyazawa T.A., Hanaoka T.S., Hirata S.A. Factors influencing the activity of Co/Ca/TiO₂ catalyst for Fischer - Tropsch synthesis // *Catal. Today*. - 2014. - №32.- C. 2-10.

40. Bezemer G.L., Bitter J.H., Kuipers H.E., Oosterbeek H.E., Holeyijn J.E., Xu X., Kapteijn F., Van Dillen A.J., de Jong K.P. Cobalt particle size effects in the Fischer - Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts // J. Am. Chem. Soc. - 2006. - №28. - №10. - C.56-64.

41. Azzam K.E., Jacobs G.A., Ma W.S., Davis B.H. Effect of cobalt particle size on the catalyst intrinsic activity for Fischer-Tropsch synthesis // Catal. Lett. - 2014. - №44. - C. 89-94.

42. Pendyala V.R., Jacobs G.M., Ma W.N., Klettlinger J.S., Yen C.H., Davis B.H. Fischer - Tropsch synthesis: Effect of catalyst particle (sieve) size range on activity, selectivity, and aging of a Pt promoted Co/Al₂O₃ catalyst // Chem. Eng. J. - 2014. - №49. - C. 79-84.

43. Subramanian V.A. Nanoreactors: An efficient tool to control the chain-length distribution in Fischer-Tropsch synthesis // ACS Catalysis. - 2016. - №13. - C. 12-14.

44. Dry M.S., Steynberg A.M. Fischer - Tropsch Technology. Studies in Surface Science and Catalysis. Ed // By Amsterdam: Elsevier. - 2004. - №14. - C. 35.

45. Крылов О.В. // Гетерогенный катализ. - 2004. - №10. - C. 79.

46. De Smet C.H., de Croon M.M., Berger R.J., Marin G.B., Schouten J.C // Chem. Eng. Sci. - 2001. - №56. - C. 49-61.

47. York A.P.E., Xiao T., Green M.L.H. // Topics in Catal. - 2003. - №22. - C. 45-558.

48. De Smet C.H., de Croon M.H.J.M., Berger R.J., Marin G.B., Schouten J.C. // Chem. Eng. Sci. - 2001. - № 56. - C. 49-61.

49. Dissanayake D.A., Rosynek M.P., Kharas K.C., Lunsford J.H // J. Catal. - 2000. - №32. - C. 17-27.

50. Landi G.J., Di Benedetto A.E., Barbato P.S., Di Sarli V.H., Russo G.A // Proceedings of the 10th Natural Gas Conversion Symposium (NGCS 10). - 2013. - №34. - C.45.

51. Khodakov A.Y., Chu W.O., Fongarland P.E // Chem. Rev. - 2007. - №7. C. 92-104.

52. Dry M.E. // J. Chem. Technol. Biotechnol. - 2001. - №77. - C. 43-50.

53. Oukaci R.O // Proceedings of the 9th Annual World XTL Summit. - 2008. - №56. - С. 43.
54. Огаладжи Ч.Ч., Анищенко О.В // Современные наукоемкие технологии. - 2014. - №2. - С. 103-103.
55. Хасин А.А. // Российский химический журнал. - 2003. - № 6. - С. 36-47.
56. Jager B.O. // AIChE National Spring Meeting. - 2015. - №45. - С. 36.
57. Peter M. E. Greener Fischer-Tropsch Processes // Weinheim, Germany: Wiley-VCH. - 2013. - № 8. - С.72.
58. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. // Материалы научно-технического совета ОАО «Газпром». - 2001. - №11. - С. 23-25.
59. Лapidус А.Л., Елисеев О.Л. // Газохимия. - 2008. - № 1. - С. 26-30.
60. Dry M.E. // Catal. Lett. -2000. - №7. С. 41-52.
61. Hoek A. // Proceedings of the DGMK/SCI-Conference «Synthesis Gas Chemistry».- 2006. - №45. - С. 75.
62. Rahmin I.I. // Oil and Gas J.-2005. - №10. - С.2.
63. Михайлова Я.В., Синева Л.В., Мордкович В.З., Михайлов М.Н. Пат. 2326101 РФ. Синтетическая нефть, способ ее получения, катализатор для этого способа и способ получения катализатора. - 2008. - №34.- С. 67.
64. Брагинский О.Б. // Нефтегазовый комплекс мира. М.: Нефть и газ.- 2006.- №45. - С. 90.
65. Каган Д.Н., Шпильрайн Э.Э., Лapidус А.Л. // Газохимия. - 2008. - №12. - С. 50.
66. Хасин А.А. // Газохимия. - 2008. - № 2. С. 28-36.
67. Елисеев О.Л. // Российский химический журнал. - 2008. - № 6. - С. 53-62.
68. Арутюнов В. С. Перспективные технологические процессы на основе парциального окисления природных и попутных газов [Электронный ресурс] /http://npniit.ru/load/vs_arutjunov_perspektivnye_tekhnologii_na_osnove_parcialnogo_okislenija_uglevodorodnykh_gazov.
69. Блок-схема промышленной GTL - установки [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://syntheticfuel.com/shema>.

70. Тунгатарова С.А., Байжуманова Т.С. Конверсия природного газа в синтез газ. - 2003. - №15. - С. 56-74.
71. Лачугин И. Г., Шевцов А.П., Маринченко А.Г., Аристов И.В., Хохлов В.Ю., Попов В.Н. GTL- производство: основы и перспективы. - 2011. - №45. -С. 13-15.
72. Елисеев О. Л. Технологии «газ в жидкость» // Российский химический журнал. - 2008. - №6. - С. 63-62.
73. Крылова А.Ю., Козюков Е.А. Режим доступа: <http://gazohimiya.ru/content/view>.
74. Халидов И.А. Анализ нефтегазовой отрасли Венесуэлы // Проблемы экономики и управления нефтегазовым комплексом. - 2010. - №7. - С. 35-43.
75. Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. // Успехи химии. - 2015. - №32. - С. 44-45.
76. Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Синева Л.В., Мордкович В.З. // Нефтехимия. - 2015. - № 55. - С.16.
77. Синева Л.В., Мордкович В.З., Ермолаев В.С., Ермолаев И.С., Митберг Э.Б., Соломоник И.Г. // Катализ в промышленности. - 2012. - № 6.- С. 13-22.
78. Pfeifer P.S., Piermartini P.A., Patyk A.O., Seimetz J.I. // Proceedings of the 10th Natural Gas Conversion Symposium (NGCS 10). - 2013. - №7. - С. 57.
79. Zschieschang¹ E.A., Pfeifer P.O., Schebek L.S. // Green Processing and Synthesis. - 2012. - №1. - С. 75-84.
80. Деревич И.В., Ермолаев В.С., Мордкович В.З., Галдина Д.Д. // ТОХТ. - 2012. - № 1. - С. 10-23.
81. Derevich I.V., Ermolaev V.S., Mordkovich V.Z. // World Journal of Mechanics. - 2013. - №3. - С. 92-97.
82. Cybulski A.D., Moulijn J.A., Stankiewicz A.A. Novel Concepts in Catalysis and Chemical Reactors: Improving the Efficiency for the Future. - 2011. - № 54. - С. 39.
83. Hargreaves N.J., McDaniel J.O., Dritz T.A. // Proceedings of the 10 Natural Gas Conversion Symposium (NGCS 10). - 2013. - №19. - С. 17.

84. Соломоник И.Г., Мордкович В.З., Ермолаев В.С., Синева Л.В., Митберг Э.Б. Пат. 2422202 РФ. Катализатор синтеза Фишера - Тропша и способ получения углеводородов на этом катализаторе. - 2011. - №14. - С. 18.

85. Jun C.O, Xue Q.C. A quantitative determination of reaction mechanisms from density functional theory calculations: Fischer-Tropsch synthesis on flat and stepped cobalt surfaces. - 2008. - №1. - С. 1-11.

86. Jun C.A., Tao S.K., Sam F.A. A density functional theory study of the α -olefin selectivity in Fischer-Tropsch synthesis. - 2008. - №2. - С1-9.

87. Jun C.A., Peter E.O., Sam F.A., Gordon K.C. A DFT study of the chain growth probability in Fischer-Tropsch synthesis. - 2008. - №3. - С. 1-8.

88. Cathrin W.E., Noko S.A., Phala. Theoretical feasibility of CO-activation and Fischer-Tropsch chain growth on mono- and diatomic Ru complexes. - 2008. - №4. - С. 1-8.

89. Кравцов А.В., Попок Е.В., Юрьев Е.М.. Изучение механизма превращения СО на Zn-Cu-Al катализаторе с помощью кванто-химических методов расчетов // Известия Томского политехнического университета. - 2011.- № 3. - С. 67.

90. Ma F.F., Ma S.H., Jiao Z.Y., Dai X.Q. Adsorption and decomposition of H₂O on cobalt surfaces: A DFT study. - 2016. - №4. - С. 1-8.

91. Jun Cheng, P. Hu, Peter Ellis, Sam French, Gordon Kelly, and C. Martin Lok. Chain Growth Mechanism in Fischer - Tropsch Synthesis: A DFT Study of C-C Coupling over Ru, Fe, and Re Surfaces. - 2008. - №112. – С. 1-5.

92. Криницына З.В., Видяев И.Г. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / Томский политехнический университет. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета. - 2014. – С. 73 .

93. Видяев И.Г., Серикова Г.Н., Гаврикова Н.А., Шаповалова Н.В., Тухватулина Л.Р., Криницына З.В. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие

/ Томский политехнический университет. - Томск: Издательство Томского политехнического университета. - 2014. - С. 36 .

94. Туровец О.Г. Вопросы экономики и организации производства в дипломных проектах. М.: Высш. шк., 1988. – 98 с.

95. ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы.

96. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

97. СанПиН 2.24.548-96. Физические факторы производственной среды. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.

98. ГОСТ 12.1.003-83 Шум. Общие требования безопасности.

99. СНиП II - 4 - 79. Естественное и искусственное освещение. Нормы проектирования.- М.: Стройиздат, 1980.

100. ГОСТ 12.1.004-91.Пожарная безопасность. Общие требования.

101. ГОСТ 12.3.002-75 Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности.

102. ГОСТ Р 22.0.01-94 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Основные положения.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Раздел (1)
(Современные технологии)

Студент:

Группа	Ф.И.О.	Подпись	Дата
2KM5A	Григорьева Анастасия Валерьевна		

Консультант кафедры ХТТ и ХК:

Должность	Ф.И.О.	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент. каф. ХТТ и ХК	Попок Е.В.	к.т.н., доцент		

Консультант – лингвист кафедры ИЯПР:

Должность	Ф.И.О.	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры иностранных языков	Сыскина А.А.	к.ф.н., доцент		

Приложение А

1. The theoretical part

1.1. Modern technology

A family of technologies for producing synthetic fuels from carbonaceous materials is known under the common name of GTL, which can be loosely translated as "everything - in liquid product". This technology involves the production of synthetic liquid fuel of high quality and combines three private technologies, differing from other kind of raw materials used. GTL (Gas to liquids) is a source of raw material (natural and associated oil shale, etc.)

GTL is a rare example of technology, scientific foundations of which were laid about a hundred years ago, and since then it is considered as promising, but not able to find the path to widespread adoption in industry.

Interest in XTL flares up, then fades with a periodicity of several decades, and now we see its next rebirth. This change in interest is connected, in our opinion, with the advent of new generations of technology, which, in turn, are realized thanks to the new round of development of scientific and technological capabilities. At the same time, the emergence of new generations of GTL is prompted by changes in the global and national energy situation.

Technology GTL using synthetic Fischer - Tropsh process consists of three stages:

Stage 1 - production of synthesis gas (conversion of carbonaceous materials into a mixture of hydrogen and carbon monoxide)

Stage 2 - synthesis of synthetic hydrocarbons (Fischer-Tropsh synthesis);

Stage 3 - hydrocracking and / or hydroisomerization of the products provided in stage 2.

Technological decision of the first stage is determined by the nature and composition of the raw materials that must be recycled, and molar ratio $H_2:CO$, which is governed by the stage II and should be about 2 (cobalt catalysts) or closer to 1 (iron catalysts). To obtain a synthesis gas of carbon-containing raw material is converted into hydrogen and carbon monoxide by partial oxidation, steam reforming or a combination of both processes. The key criterion for the use of a process is the ratio of hydrogen to

carbon monoxide. This stage is the most expensive of all: it accounts for up to 60% capital and operating investments.

Technological decision of stage II depends on the nature of the resulting product. With synthesis of Fischer-Tropsh only a mixture of hydrocarbons or of hydrocarbons and oxygen-containing compounds can be obtained, the composition is determined by the nature of the catalyst and process conditions. In the case of the synthesis of liquid hydrocarbons (so-called synthetic oil), the GTL process is reduced by one stage. In the case of obtaining mainly solid hydrocarbons (so-called waxes) there are three stages. Currently in industry there is only the technology of obtaining high-molecular compounds. The contribution of stage III to the cost of GTL technology is about 20 %.

Technological decision stage III is widely known, implemented and accessible in the technology market. In general terms, the stage represents an additional processing of the resulting high molecular weight products with the aim of obtaining liquid hydrocarbons of gasoline, kerosene and diesel fractions and bases for the receipt of oils.

Today the industrial implementation of the synthesis of Fischer-Tropsh, is a GTL (gas-to-liquids), to obtain liquid hydrocarbons, primarily fuel fractions. Such projects are implemented in most countries in the Middle East.

According to the forecasts of the, Energy International Agency, in the next decade the Middle East will surpass other places to invest in GTL projects, increasing it to 8 billion dollars. In 2021-2030, investments in the Middle East reached 12 billion dollars.

The world's largest plant Oryx GTL opened in the city of Ras-Laffan was held in 2006, the plant belongs to the companies Qatar Petroleum (51%) and the South African Sasol (49%). At the company 24 thousand barrels of diesel fuel day, 9 thousand barrels of naphtha and 1 thousand barrels of liquefied petroleum gas (LPG) are produced.

One of the biggest projects unveiled in Qatar is called Pearl GTL. The government of Qatar signed an agreement on production sharing, 100% financing is performed by the shell. The complex processes 45 million m³ of gas per day for production of 140 thousand barrels of synthetic liquid fuels per day.

The third project is Qatar Petroleum and ExxonMobil Qatar GTL Limited, technology ExxonMobil. Its productivity will amount to 154 thousand barrels of synthetic liquid fuels per day.

The presence of significant reserves of natural gas, as a rule, is a necessary condition for the successful design and development of GTL projects, as the very high capital costs require a long period of commercial operation. In addition, GTL production is highly desirable to operate at full capacity to ensure economic viability of the project. Therefore, the most significant investments in large-scale GTL projects are being implemented in countries with a significant resource base of natural gas such as Qatar (27 billion m³), Nigeria (6 billion m³), Australia (3 trillion m³), Malaysia (3 trillion m³).

Currently Russia is also interested in the construction of plants for the production of synthetic liquid when implemented modern production of synthetic fuels via the GTL technology in the country does not exist yet.

Subsequent aspiration of studying the synthesis of hydrocarbons from and H₂ are determined by the enormous resource base of this process: proven reserves of natural gas in energy equivalent to significantly more than oil.

The prospects of the Fischer-Tropsh process become more favorable, if you aim at obtaining hydrocarbons, which are used as raw materials for subsequent syntheses of ethylene, propylene, butylenes, aromatic hydrocarbons, α -olefins such valuable products as high-melting paraffin waxes and special solvent.

Thanks to the capabilities of GTL technology it can be assumed that in the near future a large part of natural gas produced in the world will be processed into synthetic hydrocarbons.

1.2. Catalysts

The catalyst a Fischer-Tropsh is a key component that influences the composition and quality of the synthetic products. The choice of the type of catalyst depends primarily on the needs of the market in finished products and raw materials.

Nickel catalysts are active mainly in the methane formation and large quantities of volatile carbonyls (compounds with carbon monoxide).

Ruthenium catalysts are characterized by high polymerizing ability, and activity at low (100 °C) temperatures. It was also reported that in their presence it is possible to obtain high molecular weight paraffins (polietileno), however, the necessary working pressure is 10-20 mpa. At low pressures the dominant product of the synthesis is methane. It was later found that the typical distribution of the synthesis products of Fischer-Tropsh can be obtained in the presence of ruthenium catalyst in milder conditions (0.1 to 0.2 mpa, $t = 200\div 250^{\circ}\text{C}$).

Iron catalysts exhibit high activity in the temperature range of 200-350 °C at a pressure of 2-3 mpa. Usually iron catalysts synthesize mixtures with a high content of olefins, branched paraffins and oxygenated compounds.

Since the hydrogenating function of cobalt catalysts is higher than that of iron, the main paraffins of linear structure are formed in their presence.

Table. 1.2 shows some characteristics of the active metals, which can be used as catalyst for the synthesis of Fischer-Tropsh.

The most attractive today for use in industrial scale are catalysts containing cobalt or iron as the active metal. The choice between iron and cobalt depends primarily on the desired composition of the resulting products. The most selective catalysts for the synthesis of hydrocarbons of the fuel by method of Fischer-Tropsh are considered, since their presence is almost not formed. In addition, the temperature of the synthesis in the presence of iron catalysts is usually higher (240-350°C) than in the presence of cobalt (200-260°C). At temperatures above 250°C the flow of water gas reaction and the disproportionation is active. In the reaction, the water gas formed additional hydrogen, so the synthesis in the presence of catalysts is based on iron, the ratio of $\text{H}_2:\text{CO}$ on average is slightly lower (1,8) than in the presence of cobalt (1,8-2). That is, the iron catalysts may be preferable in processes where a synthesis gas is produced from coal, and cobalt - from natural and associated gas, a wide fraction of light hydrocarbons.

Table 1.2. Relative performance of metals for the synthesis of Fischer - Tropsh

Active metal	Price	Activity		
		in the synthesis of Fischer-Tropsh	in the reaction leading pair	in hydrogenation reactions
Ni	High	Low	Low	Very high
Fe	Low	Mean	Mean	Low
Co	Mean	Mean	Low	Mean
Ru	Very high	Very high	Low	Mean

Titanium, vanadium, chromium and manganese not find application as the basis of catalysts for the synthesis of Fischer-Tropsh, as their oxides at temperatures permitted about obtaining a catalyst, it is difficult or is not restored to the metal. On the other hand, the molybdenum forms a carbide, which is embedded in a metal grating and at a moderate temperature can be restored.

In recent decades, a large number of studies have been carried out on the development of new Fischer-Tropsh catalysts.

In particular, it was found that adding of platinum, iridium, or rhodium to a cobalt catalyst supported on alumina, leads to a significant increase in the activity for the conversion of synthesis gas to hydrocarbons, even in the absence of additional metal or metal oxide promoters. The alumina is preferably gamma-alumina. It should be noted that despite the fact that platinum, iridium and rhodium are themselves quite active as catalysts of the Fischer-Tropsh process, quality improvements when adding these precious metals to the cobalt catalyst does not occur, if the catalytic components deposited on carriers from aluminium oxide, for example, for example dioxide or titanium.

By adding nickel as a promoter to cobalt on the surface of aluminum oxide activity, stability and selectivity of the catalyst increases depending on the composition and type of the used oxide media. nickel can be introduced by impregnating the carrier with an aqueous solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ or any other solution containing nickel in the form of a divalent ion or complex. Nickel can be in the same impregnating solution

containing cobalt and other promoters. After soaking, the catalyst was dried and calcined at relatively moderate temperatures up to 600°C, typically at 200-400°C, avoiding the formation of any appreciable amount of nickel spinel NiAl_2O_4 . The nickel can partially or fully recover at a later stage of rehabilitation and to act as a promoter of cobalt-synthesis catalyst Fischer-Tropsh. The amount of nickel needed to achieve promoterwise effect for different catalytic systems varies depending on such factors as the amount of cobalt, the media type and other promoters or modifiers, the choice of the method of preparing the catalyst.

As structural promoters used hard to recover the metal oxides Al_2O_3 , ThO_2 , MgO and CaO . They contribute to the formation of the developed surface of the catalyst and prevents recrystalization catalytically active phase.

If they use promoters, they are present in such quantity that the weight ratio of promoter to catalyst ranged from 0.01/1 to 1/1, preferably from 0.025/1 to 0.1/1. If the catalyst contains cobalt, the amount varies between 2-50%.

Energy promoters, according to the electronic mechanism of the reaction, increase its speed and affect the selectivity. As the energy of the promoters for the iron catalysts, the most commonly used carbonates of alkali metals. They increase the activity and affect the selectivity of the catalyst as follows:

- shift the distribution of the resulting products toward the formation of larger molecules.
- increase the content of olefins in the FT-products.
- increase the tendency to the formation of carbon.
- increase oxygen output of FT-products.

To the promoters, causes electronic and energy influence, include copper.

Thus, the process of Fischer-Tropsh is one of the most versatile and promising methods for the production of synthetic liquid fuels. By varying the process conditions, composition and properties of catalyst, promoter and other factors, this method can be used to obtain alkanes (normal and isomeric structures), alkenes and oxygen-containing compounds. One of the main advantages of the process is the absence in the products of unwanted impurities gray - and nitrogen-containing compounds, which are impossible

to exclude in the processing of petroleum fractions. In addition, the synthesis of liquid fuels and their components may be based on a wide variety of raw material sources, opening up opportunities for the widest possible geographical scope and the flexibility in the placement and organization of industrial production through the process of the Fischer-Tropsch.

As in the synthesis of CO and H₂ is important to have the used catalysts, are ongoing research in the field of development of new highly active and stable contacts. Now created a new iron catalysts based on ultradispersed powders (UDP) using plasma chemical technologies, bifunctional catalysts.

The authors studied the properties of ultrafine iron catalysts obtained by electrical explosion of iron wires in different gas environments (oxide and carbon dioxide and nitrogen).

The distribution of particle size was investigated by laser diffraction on the device "HORIBA LA-950S2" (Japan). Analyze a catalyst is an iron powder with a spherical particle shape with a diameter of 80 and 105. The specific surface area is one of the most important parameters of the catalyst. The measurements were carried out on the unit COP BI-M by the method of the theory of BET. The result revealed that all the samples are in the amorphous state and contain different modifications of iron. Increasingly present in α -iron.

According to the results of electron paramagnetic analysis given a preliminary assessment of the catalytic activity. After analyzing the results, it is revealed that the catalyst obtained in the environment of carbon dioxide, has higher activity, as it has the greatest number of unpaired electrons, a developed specific surface area and greater volume of the monolayer, indicating a high content of active centers. Having in its composition the most active modification of iron (α -Fe), oxide and iron carbide, the catalyst does not need prior recovery, which reduces its cost, and has high selectivity in the synthesis of liquid hydrocarbons.

1.2.1. Modern studies of catalysts

The uncertainty on the world energy market, in recent years, maintains a stable interest of researchers to the synthesis of Fischer-Tropsch. The number of publications

and patents on the topic of developing new catalysts for this process shows strong growth. At the same time, researchers are not limited to metals traditionally used in the synthesis of Fischer-Tropsch, iron, cobalt, ruthenium. In contrast, other transition metals (and their alloys) are considered as a promising alternative, in view of their potential for the formation of a C-C bond in the hydrogenation of CO.

There is interesting work on the application of titanium as a modifier for cobalt [11], ruthenium [12], rhodium [13] catalysts of the process Fischer-Tropsch and cerium in the form of its dioxide [14, 15]. Also of interest is the use of rhodium catalyst [16,17], including, in combination with nickel [18].

At the same time, actively carrying out research and traditional metals [19, 20] including nickel [21]. Special attention of researchers is riveted to the ruthenium [22, 23], including because it has the effect of a stepped surface [24].

It is to be noted that a full study of the catalytic capabilities of each new metal is a very tedious task, as even small changes in the chemical composition of the catalyst may greatly affect the yield and/or selectivity of the reaction products. So, the addition of Pt or Ru to the cobalt-based increases the catalyst activity in the reaction of the Fischer-Tropsch [25], but further addition of these metals leads to increased formation of methanol [26].

The inclusion of traditional catalysts for Fischer-Tropsch the other components can be used to improve the activity and selectivity of the catalyst, for example, modification of ruthenium nanoparticles in ionic additives leads to increased activity and a shift in selectivity toward the formation of high-molecular alkanes, alkenes or alcohols, depending on the specific additives [27]. Other additives can be used to protect catalyst from poisoning by carbon [28, 29] or sulfur [30].

High values of selectivity for individual products can be achieved using appropriate promoters. For example, the inclusion of Fe in the composition of the catalyst Ni/-Al₂O₃ is accompanied by increased formation of methane [31]. The tendency to methanation also increases when adding Ca, La, K, Ni and/or Co-catalyst Ru/TiO₂, with the maximum methane yield is observed when the catalyst Ca-Ni-Ru/TiO₂ [32].

The formation of alkenes is promoted by catalysts of composition Fe-Mn-V-K [33] or based on Fe-Mn nanoparticles deposited on carbon nanotubes [34]. Branched hydrocarbons can be obtained by using catalysts of composition Fe-Si-K and Co / SiO₂ through an alkylidene mechanism [35].

The activity and selectivity of the multicomponent catalysts determined by the chemical composition of the catalyst, but also other factors such as temperature [36] or the redox properties of the components of the catalyst regulated promoters [37, 38]. A number of factors affecting the activity of the synthesis catalyst Fischer-Tropsch, as described in [39]. The effect of particle size of cobalt catalyst on the parameters of the process are devoted to the work [40, 41] the size effect of a platinum-modified cobalt catalyst was studied in Ref. [42].

In addition, the addition of different inclusions to the catalyst can:

- change the catalytic activity by forming additional active centers on the surface;
- lead to the emergence of a synergistic effect due to interaction with previous inclusions;
- exert an influence on the activity of the catalyst independent of other components.

It is known that one of the important problems of the synthesis of Fischer-Tropsch is a very broad distribution of formed hydrocarbons molecular weight (according to the law of the Anderson-Schulz-Flory).

Khodakov and co-authors [43] conducted research on the control of the average molecular weight of the synthesis product of a Fischer-Tropsch using nanoreactors with incorporated nanoparticles of metals. Encapsulation of cobalt nanoparticles in the nanosized spheres leads to higher activity and stability with an offset length of the hydrocarbons to smaller values compared to the traditional catalysts.

This is due to the effect of limiting the growth of the length of the hydrocarbon chains by the walls of nanoreactor. The proposed approach can be also applied for the synthesis of olefins and alcohols from synthesis gas with the desired distribution of molecular weight by means of encapsulation of nanoreactors other metals (Fe, Cu, Rh).

The above examples clearly show that our understanding of the relationship of the properties of the metal defined the conditions of synthesis Fischer-Tropsh process and outcome indicators process is at an early stage of development. In the future it will be possible to full-fledged computer model that allows you to specify the media type, chemical composition and structure of the active part of the catalyst, the conditions of the reaction of the Fischer-Tropsh and to output reliable data on the composition of the product mixture, conversion of feedstock and selectivity.

1.3. The process chemistry

A mixture of carbon monoxide and hydrogen (called synthesis gas) can be obtained by the use of well-known and widespread in the industry of processing of carbonaceous materials.

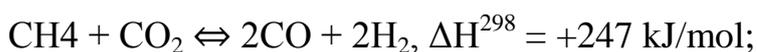
The primary modern method of producing synthesis gas from natural gas is the oxidative conversion of methane [44].

There are three main ways of carrying out this process:

1) steam conversion



2) carbon dioxide conversion

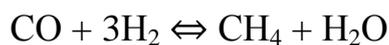


3) partial oxidation



Steam conversion of methane allows to obtain a synthesis gas enriched with hydrogen. Implemented in industrial processes for producing synthesis gas based on steam reforming of methane is known, in particular as SR, SMR, Compact Reforming [45].

Steam methane conversion can proceed until thermodynamic equilibrium is attained, at an atmospheric pressure and a temperature of 700-800°C, the equilibrium degree of conversion reaches 90-99%. The decrease in temperature favors the reverse reaction - methanation CO:

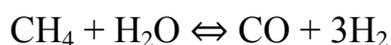


The increase in the ratio of steam/methane *ceteris paribus* leads to an increase of the degree of conversion of CH₄. Usually use the ratio of H₂O/CH₄ = 2÷5, depending on the product, which will be sent to the synthesis gas. The proportion of water vapor in the initial mixture depends on the pressure at which carry out the conversion of methane: the higher it is, the more steam required. In addition, excess water vapor in the original gas mixture prevents the deposition of carbon, which leads to rapid deactivation of the catalyst.

Thus, with increasing temperature, lowering pressure and increasing excess of water gas, the degree of conversion of methane increases.

A by-product of steam reforming of methane is the carbon dioxide produced in quantities of several percent. The disadvantages of steam conversion of methane can be attributed to the need for further conditioning (chemical composition adjustment with a reduction in the proportion of hydrogen to 55-70 %) synthesis gas for use in the production of synthetic hydrocarbons and methanol, the need for constant heat supply, the lowest yield from 1 m³ of gas, the huge consumption of fresh water.

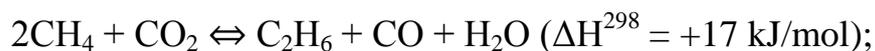
Carbon dioxide conversion of methane is a concomitant reaction in the conductivity of methane vapor conversion [46]. It manifests itself as the sum of the reactions of methane vapor conversion and the reverse reaction of water gas:



Carbon dioxide conversion of methane is used in industry much less frequently steam. However, this method allows to obtain synthesis gas with a molar ratio of CO:H₂ = 1:1, which is needed, for example, for the reactions of hydroformylation or hydrocarbon synthesis on iron catalysts.

Using a combination of carbon dioxide and steam conversion, it is possible to obtain synthesis gas of virtually any composition. Carbon dioxide conversion of methane proceeds with a greater heat absorption than steam conversion.

The main reaction of producing synthesis gas accompanied by side:



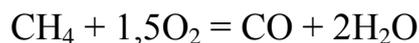
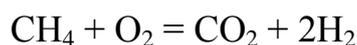
All of these reactions are endothermic and require high temperatures.

Carbon dioxide conversion of methane is a catalytic process. This reaction is catalyzed by metal and oxide catalysts. The most active, as in the steam conversion of methane, are metals of the VIII group. Basically, less noble metals less susceptible to decarburation are used, whose activity decreases in the Rh > Pt >> Pd ≈ Ir > Ru series. Of base metals, nickel is the most active, but a decrease in the synthesis temperature leads to its decarburation. To reduce this possible effect by adding small amount of noble metals (0,01-2 %). Industrial use of carbon dioxide methane conversion hindered, first, the high endothermic process that leads to high energy consumption, second, the low stability of the catalyst against coking. The problem of coking is being looked for new catalysts [47].

The partial oxidation of methane makes it possible to obtain a synthesis gas with an H₂ / CO ratio of 2 [48]. Synthesis gas of this composition is used in a number of processes, for example, in the synthesis of methanol or in the production of hydrocarbons on cobalt catalysts. For the partial oxidation of methane, both pure oxygen and air can be used.

The disadvantages of partial oxidation of methane can be attributed to the high cost of oxygen, which is produced with cryogenic method of air, which makes the cost of synthesis gas is approximately one and a half times higher than that obtained steam conversion, and explosiveness. However, this process requires capital and operational costs by 40-60 % lower than steam conversion of methane.

Partial oxidation of methane to synthesis gas flows in a wide range of temperatures, but is complicated by other reactions, in particular reactions of the equilibrium of the water gas (the reverse reaction of water gas hydrogenation CO₂) and other reactions of the methane oxidation, which are accompanied by formation of carbon dioxide and water:



The highest conversion of methane to synthesis gas with molar ratio of $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$ is achieved at temperatures above 750°C .

Distinguish the partial oxidation of methane in the volume (homogeneous oxidation) and a catalyst. Catalysts contribute to the reduction of the synthesis temperature [49]. As in steam conversion, for this purpose you can use Nickel catalysts, and also mixed oxides, for example perovskites LaCoO_3 and LaMnO_3 [50].

Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas is exothermic, highly selective process with low power consumption. The result is a synthesis gas with a ratio of

$\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$, which is suitable for the synthesis of Fischer-Tropsch in the presence of cobalt catalysts.

1.4. Types of reactors for the implementation of the synthesis of Fischer - Tropsch

The technology of synthesis Fischer-Tropsch process can be implemented in the reactor with stationary fluidized bed or suspensirovanie catalyst bed.

The design of the reactor is largely determined by the kind of products for which it is intended. There is no universal type of reactor is suitable for any variant of the process Fischer-Tropsch.

Industrial synthesis reactor Fischer-Tropsch process should provide a high rate of conversion of synthesis gas, isticrichnost, efficient heat transfer, minimal loss of catalyst. In addition, it is desirable that the reactor was structurally simple and reliable in operation. The most serious problem facing designers is the need for effective heat sink.