

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

---

Школа Инженерная школа природных ресурсов

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

Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Тема работы
<b>Изучение механизма образования углеводородов из синтез-газа на поверхности высокодисперсного железного катализатора</b>

УДК: 665.652.72:669.12-492.3

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2KM71	Жданов Алексей Андреевич		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения химической инженерии	Попок Евгений Владимирович	к.т.н.		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения социально-гуманитарных наук	Креницына Зоя Васильевна	к.т.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент отделения общетехнических дисциплин	Сотникова Анна Александровна			

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения химической инженерии	Самборская Марина Анатольевна	к.т.н.		

## Планируемые результаты обучения (ООП 18.04.02)

Код	Результат обучения	Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон
Общие по направлению подготовки (специальности)		
P1	Применять глубокие математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в области энерго- и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии	Требования ФГОС ВО (ОК-1, ОК-2, ОК-3), СУОС ТПУ (УК-1, УК-2), <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: Профессиональный стандарт 40.011- Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским работам. Профессиональный стандарт 19.012 – «Специалист по оперативно-диспетчерскому управлению нефтегазовой отрасли»
P2	Станвить и решать инновационные задачи производственного анализа и проектирования, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии с учетом минимизации антропогенного воздействия на окружающую среду.	Требования ФГОС ВО (ОПК-4, ОПК-5), СУОС ТПУ (УК-2, УК-6) <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: Профессиональный стандарт 40.011- Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским работам. Профессиональный стандарт 19.012 – «Специалист по оперативно-диспетчерскому управлению нефтегазовой отрасли»
P3	Разрабатывать и проектировать новые технологические процессы на основе математического моделирования, проектировать и использовать энерго- и ресурсосберегающее оборудование химической технологии, нефтехимии и биотехнологии	Требования ФГОС ВО (ОПК-2, ОПК-3, ПК-2, ПК-14), СУОС ТПУ (УК-2, УК-3, УК-5, УК-6) <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: Профессиональный стандарт 40.011- Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским работам. Профессиональный стандарт 19.002 – «Специалист по химической переработке нефти и газа».
P4	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области разработки и оптимизации технологических процессов и систем с позиций энерго- и ресурсосбережения	Требования ФГОС ВО (ОПК-1, ОПК-3, ПК-5), СУОС ТПУ (УК-1, УК-6), <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: Профессиональный стандарт 40.011- Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским работам. Профессиональный стандарт 19.002 – «Специалист по химической переработке нефти и газа».

P5	Внедрять и эксплуатировать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.	Требования ФГОС ВО (ОК-2, ОПК-2, ОПК-3, ПК-5), СУОС ТПУ (УК-5, УК-6), <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: Профессиональный стандарт 19.002 - Специалист по химической переработке нефти и газа Профессиональный стандарт 19.0024 – «Специалист по контролю качества нефти и нефтепродуктов»
P6	Демонстрировать глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов инновационной профессиональной деятельности, заниматься педагогической деятельностью в сфере профессионального образования.	Требования ФГОС ВО( ОК-1, ОК-3), СУОС ТПУ (УК-4, УК-5), <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: Профессиональный стандарт 01.004 – «Педагог профессионального обучения, профессионального образования и дополнительного профессионального образования»
<b>Профиль «Инжиниринг нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производств»</b>		
P7	Формулировать, разрабатывать и реализовывать методы решения научно-исследовательских задач, в области ресурсоэффективности и инжиниринга нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производств представлять и защищать результаты	Требования ФГОС ВО (ОПК -3, ПК-1, ПК-2, ПК-3, ПК-4, ПК-5, ПК-6, ПК-7, ПК-8, ПК-9, ПК-10, ПК-11, ПК-12, ПК-13, ПК-14, ПК-15, ПК-16, ПК-17), СУОС ТПУ (УК-1, УК-2, УК-3), , <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: 40.011- «Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским работам», 19.002 – «Специалист по химической переработке нефти и газа».
P8	Проводить все стадии проектирования с использованием методов математического моделирования, коммерческих симуляторов и пакетов прикладных программ, в области ресурсоэффективности и инжиниринга нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производств	Требования ФГОС ВО (ПК-18, ПК-19, ПК-20, ПК-21, ПК-22, ПК-23), СУОС ТПУ (УК-1, УК-2), , <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: 40.011- «Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским работам», 19.002 - «Специалист по химической переработке нефти и газа».
P9	Разрабатывать учебно-методическую документацию, ставить новые лабораторные работы, проводить практические занятия по теме, ресурсоэффективности и инжиниринга нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производств	Требования ФГОС ВО (ПК-25, ПК-26), СУОС ТПУ (УК-4, УК-5), , <i>CDIO Syllabus</i> . Критерии АИОР, согласованные с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , требования профессиональных стандартов: 01.004 - «Педагог профессионального обучения, профессионального образования и дополнительного профессионального образования»

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа природных ресурсов  
 Направление подготовки (специальность) 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», профиль «Инжиниринг нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производств»  
 Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:  
 Руководитель ООП

\_\_\_\_\_  
 (Подпись)     (Дата)     (Ф.И.О.)

### ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

<b>Магистерской диссертации</b> (бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ71	Жданов Алексей Андреевич

Тема работы:

<b>Изучение механизма образования углеводородов из синтез-газа на поверхности высокодисперсного железного катализатора</b>	
Утверждена приказом директора (дата, номер):	от 13.02.2019 №1132/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	21 мая 2019 г
------------------------------------------	---------------

#### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<b>Исходные данные к работе</b> <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>	Электровзрывные катализаторы на основе железа для синтеза углеводородного сырья из (CO + H <sub>2</sub> ), полученные в атмосфере CO. Каталитическая установка, работающая при повышенном давлении.
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b>  <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Аналитический обзор по использованию нетрадиционных катализаторов (электровзрывных, плазмохимических) в синтезе углеводородного сырья. Обзор реализованных в промышленности технологий синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub>.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• исследование каталитической активности образцов катализатора в различных технологических условиях;</li> <li>• Определение общей степени конверсии монооксида углерода.</li> <li>• качественный и количественный анализ полученных жидких продуктов синтеза методом хроматографии.</li> </ul> <p>Анализ механизма синтеза углеводородов на основе полученных данных.</p>
<p><b>Перечень графического материала</b>  <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>Конструкции реакторных устройств, реализованных в промышленности</p>
<p><b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы:</b>  <i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p><b>Раздел</b></p>	<p><b>Консультант</b></p>
<p><i>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</i></p>	<p>Креницына Зоя Васильевна, к.т.н., доцент отделения социально-гуманитарных наук</p>
<p><i>Социальная ответственность</i></p>	<p>Сотникова Анна Александровна, ассистент отделения общетехнических дисциплин</p>
<p><b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b></p>	
<p> </p>	

<p><b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b></p>	<p>14.01.2019</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Попок Е.В.	к.т.н.		14.01.2019

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ71	Жданов А.А.		14.01.2019

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

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
2КМ71	Жданов Алексей Андреевич

<b>Школа</b>	Инженерная школа природных ресурсов	<b>Отделение школы (НОЦ)</b>	Отделение химической инженерии
<b>Уровень образования</b>	Магистр	<b>Направление/специальность</b>	18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

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

<p>1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i></p> <p>2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i></p> <p>3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i></p>	<p><i>Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах.</i></p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

<p>1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения научного исследования с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i></p> <p>2. <i>Инициация научного проекта</i></p> <p>3. <i>Планирование процесса управления НИИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i></p> <p>4. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i></p>	<p><i>Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Анализ причин и следствия проблем, оценка коммерциализации проекта.</i></p> <p><i>Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение заинтересованных сторон и их ожиданий.</i></p> <p><i>Составление структуры работ и календарного плана проекта. Определение бюджета НИИ</i></p> <p><i>Проведение сравнительной оценки экономической эффективности научного исследования.</i></p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

**Перечень графического материала:**

*(с точным указанием обязательных чертежей):*

1. *Диаграмма Исикавы*
2. *Иерархическая структура работ проекта*
3. *Диаграмма Ганта работ по проекту*
4. *Оценка экономической эффективности НИИ*

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
-------------------------------------------------------------	--

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения социально- гуманитарных наук	Креницына Зоя Васильевна	К.Т.Н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ71	Жданов Алексей Андреевич		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

<b>Группа</b> 2КМ71	<b>ФИО</b> Жданов Алексей Андреевич
------------------------	----------------------------------------

<b>Школа</b>	Инженерная школа природных ресурсов	<b>Отделение школы (НОЦ)</b>	Отделение химической инженерии
<b>Уровень образования</b>	Магистр	<b>Направление/специальность</b>	18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

### Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения</p>	<p>Объект исследования – железный взрывчатый катализатор синтеза Фишера-Тропша. Материал – железный порошок, приготовленный методом электрического взрыва из проволоки стальной марки Св-08А (ГОСТ 2246-70). Приборы – каталитическая установка «Катакон», ПК, хроматографические комплексы «Хроматэк-Кристалл 5000.1»; и «Хроматэк-Кристалл 5000.2» для анализа газообразных и жидких углеводородов. Методика – синтез-газ при повышенных температуре и давлении подаётся в лабораторный реактор; состав продуктов изучают методом капиллярной хроматографии. Рабочая зона – лабораторное помещение ОХИ ТПУ. Область применения – химическая промышленность, использующая GTL-технологии.</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

### Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p><b>1. Производственная безопасность</b> 1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: 1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p>	<p><b>1.1 Вредные факторы:</b> пыль, газы (толуол, бензол, монооксид углерода, водород), шум и вибрация лабораторной установки, микроклимат, электромагнитное излучение. <b>1.2 Опасные факторы:</b> пожар, поражение электрическим током.</p>
<p><b>2. Экологическая безопасность:</b></p>	<p>- анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы) – отсутствуют; - анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы) - отсутствуют; - анализ воздействия объекта на литосферу (отходы) – отсутствуют.</p>
<p><b>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b></p>	<p>Наиболее вероятное ЧС, которое может произойти – пожар.</p>

<p><b>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b></p>	<p>Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 31.12.2014)  ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности  ГОСТ 12.1.003–2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.  СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.  ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.  Федеральный закон "О пожарной безопасности" от 21.12.1994 N 69-ФЗ  22.07.2013 г. №123 – ФЗ. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности  СанПиН 2.2.2.542-96 Гигиенические требования к видеодисплейным терминалам, персональным электронно-вычислительным машинам и организации работ  СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96. Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона (ЭМИ РЧ). Санитарные правила и нормы  СанПиН 2.2.4.3359-16. Шум. Вибрация. Инфразвук. Ультразвук  ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»</p>
-------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

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

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент отделения общетехнических дисциплин	Сотникова Анна Александровна			

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ71	Жданов Алексей Андреевич		

## Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 114 с., 38 рис., 35 табл., 66 источников.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, GTL-процессы, железные катализаторы, технология электрического взрыва проводника, капиллярная хроматография, квантовохимические расчёты.

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

Цель работы – изучение каталитической активности ультрадисперсных порошков железа, полученных методом электрического взрыва проводника, в синтезе жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша, а также исследование механизма образования углеводородов на поверхности данного высокодисперсного железного катализатора.

В ходе 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 газовой хроматографии, а также квантовохимические расчёты интермедиатов на поверхности катализатора.

В результате исследования были получены данные об активности электровзрывного железного катализатора, зависимости выхода продуктов и их состав от условий процесса, а также энергетические эффекты элементарных стадий процесса.

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

## Оглавление

Реферат .....	10
Введение.....	14
1. Теоретическая часть.....	16
1.1. История развития процесса.....	16
1.1.1. Открытие синтеза и довоенное промышленное внедрение в Германии....	16
1.1.2. Реализация синтеза Фишера-Тропша компаниями из ЮАР .....	18
1.1.3. Реализация синтеза Фишера-Тропша компанией Shell.....	23
1.1.4. Перспективы развития синтеза Фишера-Тропша в мире и РФ .....	25
1.2. Научные основы процессса.....	26
1.2.1. Общие сведения о физико-химических закономерностях синтеза.....	26
1.2.2. Механизм синтеза Фишера-Тропша.....	28
1.2.2.1. Адсорбция исходных веществ .....	29
1.2.2.2. Стадия образования цепи .....	30
1.2.2.3. Стадия роста цепи .....	30
1.2.2.4. Стадия обрыва цепи и десорбция продуктов синтеза .....	33
1.2.3. Сравнение катализаторов и перспективное направление их развития .....	34
1.3. Патентный обзор .....	35
2. Экспериментальная часть.....	41
2.1. Приготовление катализатора .....	41
2.2.Аппаратурное оформление исследования .....	44
2.3. Проведение исследований каталитической активности ультрадисперсного порошка железа .....	47
2.3.1. Исследование влияния предварительного восстановления.....	47
2.3.2. Исследование влияния времени контакта и изменения температуры.....	52
2.3.3. Исследование механизма синтеза Фишера-Тропша квантовохимическими методами .....	56
3. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	58
3.1. Предпроектный анализ .....	58
3.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования .....	58
3.1.2. Диаграмма Исикавы.....	59

3.1.3. Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	59
3.1.4. Методы коммерциализации результатов исследования .....	61
3.2. Инициация проекта .....	61
3.3. Планирование управления научно-техническим проектом.....	63
3.3.1. Иерархическая структура работ проекта .....	63
3.3.2. Контрольные события проекта .....	64
3.3.3. План проекта.....	64
3.3.4. Бюджет научного исследования .....	65
3.3.5. Матрица ответственности .....	67
3.3.6. Реестр рисков проекта .....	67
3.3.7. План управления контрактами и поставками .....	68
3.4. Оценка сравнительной эффективности исследования .....	69
4. Социальная ответственность .....	70
4.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .....	70
4.2. Производственная безопасность.....	71
4.2.1. Анализ вредных факторов.....	71
4.2.1.1. Вредные вещества .....	71
4.2.1.2. Микроклимат .....	74
4.2.1.3. Повышенный уровень электромагнитных излучений.....	76
4.2.1.4. Повышенный уровень шума на рабочем месте .....	76
4.2.1.5.Повышенный уровень вибрации .....	77
4.2.2. Анализ опасных факторов.....	77
4.2.2.1. Электрический ток .....	77
4.2.2.2.Пожаробезопасность.....	79
4.2.3. Мероприятия по снижению уровней воздействия вредных и опасных факторов на исследователя, необходимые лаборатории .....	80
4.2.3.1. Шум и вибрация .....	80
4.2.3.2. Электробезопасность .....	81
4.3. Экологическая безопасность.....	82
4.4.Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	82
4.4.1.Анализ возможных чрезвычайных ситуаций при работе в лаборатории..	82

4.4.2. Меры по предотвращению возникновения чрезвычайных ситуаций.....	84
Заключение .....	86
Список публикаций студента.....	89
Список литературы .....	91
Приложение А .....	98

## **Введение**

Синтез Фишера-Тропша – гетерогенный каталитический процесс получения из смеси CO и H<sub>2</sub> углеводородов различных свойств и строения. Каталитическую активность в данном процессе проявляют переходные металлы VIII группы Периодической системы химических элементов. Процесс характеризуется высокой экзотермичностью, разнородностью состава получаемого продукта и сложным механизмом образования углеводородов.

Первым регионом промышленного развития процесса является Германия. Её учёным, в честь которых назван процесс, в 1923 г. впервые удалось получить жидкость, в состав которой входили углеводороды с числом атомов углерода больше одного. Впоследствии их работы сводились к получению более производительных образцов катализатора.

На настоящий момент наибольшего успеха в реализации данного процесса добились компании Shell, Exxon Mobil, Sasol и Mossgas.

В реалиях современного развития нефтехимической отрасли основными причинами актуальности данной технологии являются истощающиеся запасы лёгкой малосернистой дешёвой нефти, ужесточение экологических требований к добыче нефтегазовых ресурсов, производству и качеству продуктов нефтехимии. Основные ограничения в реализации технологии заключаются в высоких капиталовложениях в производство и необходимости его базирования на крупном источнике сырья – синтез-газа (получаемого из природного газа или угля).

Цель данной работы заключается в изучение каталитической активности ультрадисперсных порошков железа, полученных методом электрического взрыва проводника, в синтезе жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша, а также исследование механизма образования углеводородов на поверхности этого высокодисперсного железного катализатора.

Задачи, решаемые в ходе исследования:

1) получение ультрадисперсного порошка железа методом электрического взрыва проводника, провести таблетирование порошка со связующим и отобрать фракцию 1 – 2 мм;

2) проведение серии лабораторных опытов с целью установления влияния на продукты синтеза длительного предварительного восстановления катализатора, изменения температуры и времени контакта синтез-газа;

3) проведение хроматографического анализа синтезированных смесей углеводородов и обработка полученных данных;

4) на основании опытных данных проведение исследования механизма синтеза Фишера-Тропша квантовохимическими методами.

## **1. Теоретическая часть**

### **1.1. История развития процесса**

#### **1.1.1. Открытие синтеза и довоенное промышленное внедрение в Германии**

Развитие идеи синтеза углеводородов из смеси CO и H<sub>2</sub> (в последствии названная синтез-газом) начинается с открытия в 1902 г. Сабатье и Сандерманом, что восстановленный никель при температуре 200 – 300°C способствует образованию метана из данной смеси газов, взятых в соотношении 1:3 соответственно. Также было установлено, что восстановленный кобальт катализирует данную реакцию при 270 – 300°C [1].

Следующим важным шагом к доказательству возможности получения из синтез-газа жидких углеводородов могло стать получение в 1908 г. Е.И. Орловым на никель-палладиевых катализаторах этилена. Однако это достижение не было широко освещено в международном научном сообществе [1].

В 1913 г. опубликованы результаты исследований Баденской анилиновой и содовой фабрики, в которых из синтез-газа при 300 – 400°C и давлении в 10 – 20 МПа в присутствии окисей кобальта и осмия, активированных щелочами и нанесённых на асбест, был получен жидкий продукт, содержащий спирты, альдегиды, кетоны, жирные кислоты и небольшое количество различных алифатических углеводородов. Данные исследования стали основой разработки синтеза метанола [1].

В течение нескольких лет немецкие учёные Франц Фишер и Ганс Тропш вели исследования в данной области и к 1923 году смогли синтезировать на железной стружке, пропитанной щёлочью, маслянистую жидкость. Данный продукт был синтезирован при 10 – 15 МПа и 400 – 450°C в трубчатом реакторе с электрообогревом и назван синтолом.

В дальнейшем наибольшее внимание было обращено на разработку активного катализатора для синтеза Фишера-Тропша (СФТ). Было изучено

множество вариантов решения данной задачи. Основой катализаторов всегда являлись металлы 8-ой группы (Co, Fe и Ni, редко Ru) с различными промоторами и на разных носителях. Подробнее направление и результаты данных исследований изложены в источниках [1, 2], детальное изложение истории СФТ в Германии в 1926 – 1945 гг. представлено в [3].

Необходимость в реализации СФТ на территории Германии в довоенное время была обусловлена её географическими характеристиками: отсутствие нефти, но значительные запасы угля. Компанией Rurchemie был создан ряд промышленных технологических схем на основе СФТ при нормальном (0,1 МПа) и повышенном (1 – 2 МПа) давлениях. Основными компонентами катализаторов были Co и Ni. Для реализации процесса использовались реакторы с неподвижным слоем катализатора, которые при сравнительно сложной конструкции оказались значительно более подходящими для проведения сильно экзотермических реакций синтеза.

К 1944 году было построено 8 предприятий для получения синтетического жидкого топлива, суммарно производивших 600 тыс. т/год продукции [4]. Блочная схема реализации СФТ того периода представлена на рис. 1. К окончанию войны производительность данных предприятий составляла не более 10% от своего исторического максимума [2].

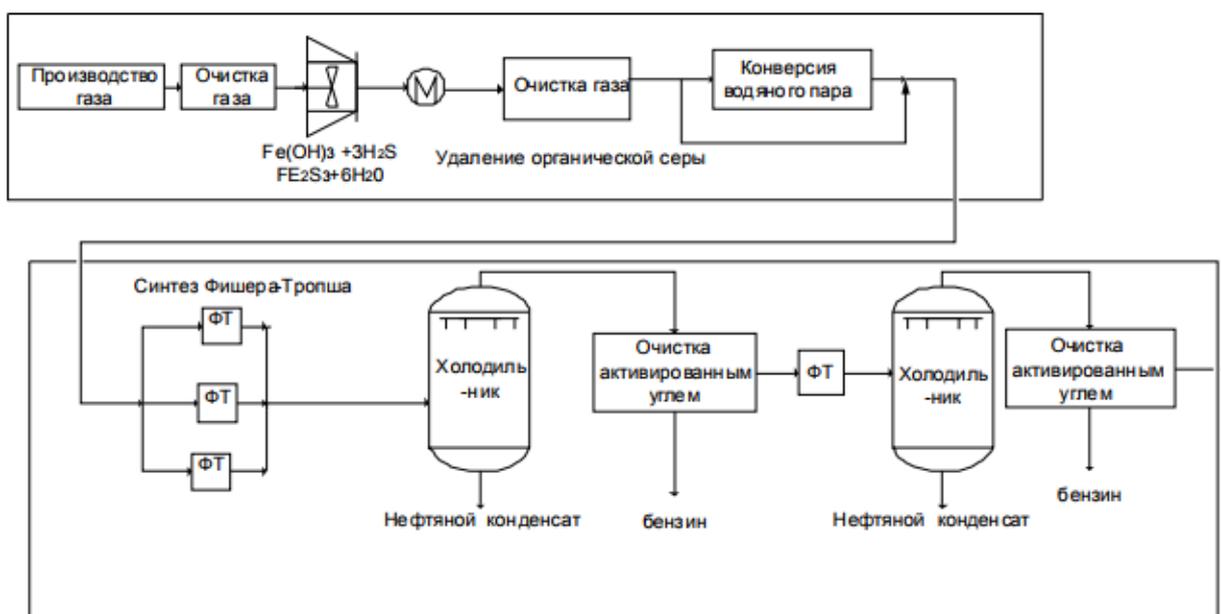


Рисунок 1 – Принципиальная схема СФТ при атмосферном давлении [4]

Перед тем, как запустить синтез газ в реакционную зону, он должен был пройти физическую и химическую очистку. После всех этапов очистки сырьё поступало в реактор. Для достижения необходимой степени конверсии синтез проводился в несколько последовательных стадий (на первой стадии степень конверсии CO достигала 70 – 75 %). Каждый реактор состоял из труб и теплообменных пластин. Катализатор загружался в межтрубное пространство. Давление внутри реактора составляло порядка 30 кПа, температура 170 – 200°C. Срок службы катализатора составлял в среднем 5 месяцев. На выходе из реакторного блока газообразный продукт охлаждали в распылительных конденсаторах, пропускали через слой активированного угля, затем продукт десорбировался с получением бензина и нефтяного конденсата [5].

### **1.1.2. Реализация синтеза Фишера-Тропша компаниями из ЮАР**

После Второй Мировой войны в течение непродолжительного времени основным центром развития СФТ были США. Компанией Cathage Hydrocol Co в 1951 г. был реализован процесс Hydrocol, осуществляемый в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Однако в 1957 г. по экономическим соображениям этот проект был закрыт [5].

Новой вехой в развитии промышленной реализации СФТ стало создание в 1950 г. компании Sasol в ЮАР. Необходимость в поиске альтернативных источников жидких углеводородов (УВ) для ЮАР была продиктована политическими причинами (экономические санкции из-за политики апартеида местных властей). Ввиду невозможности приобретения нефти и продуктов её переработки, отсутствия собственных нефтяных месторождений, но больших запасов угля, было принято решение развивать СФТ на территории ЮАР [6].

Из всех возможных на тот момент времени реализованных процессов СФТ для реализации проекта Sasol 1 было принято решение использовать два варианта технологии: фирмы Arge из Германии и Kellogg из США [7].

В технологии Synthol фирмы Kellogg используется железный катализатор, как и в процессе Hydrocol. Однако реактор был выбран не со стационарным

(схема на рис. 2 а), а с псевдооживленным слоем катализатора (схема на рис. 2 б), т.к. удалось достичь более высокой механической прочности железного катализатора. Технологические условия проведения синтеза были следующие: температура составляла 290 – 340°C, давление в среднем равнялось 1,9 МПа [4].

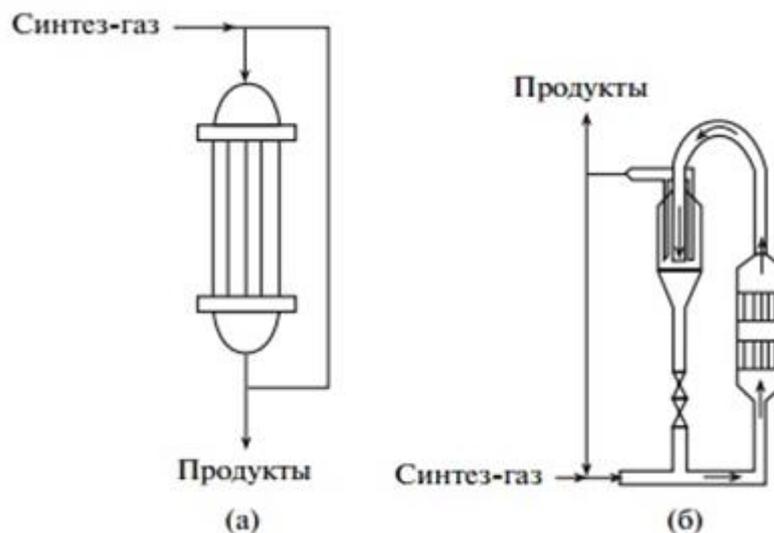


Рисунок 2 – Реакторы СФТ [8]: а – трубчатый аппарат со стационарным слоем катализатора, б – аппарат с псевдооживленным слоем катализатора

Таблица 1 – Продукты СФТ по технологии Synthol [4]

Продукт	Содержание, % мас.
Метан	10
Этилен	4
Этан	6
Пропилен	12
Пропан	2
Бутилены	8
Бутаны	1
C <sub>5</sub> – C <sub>12</sub>	39
C <sub>13</sub> – C <sub>18</sub>	5
C <sub>19</sub> – C <sub>21</sub>	1
C <sub>22</sub> – C <sub>30</sub>	3

Продолжение таблицы 1

С <sub>31</sub> и тяжелые продукты	2
Некислотные вещества	6
Карбоновые кислоты	1

В технологии фирмы Arge применялся экструдированный соосаждённый железный катализатор, однако эксплуатировался в данном случае реактор с неподвижным слоем катализатора, каждый из которых представлял собой 2050 трубок длиной 12 м и внутренним диаметром 50 мм [9]. Режимные параметры были следующими: температура 200 – 230°C, давление 2,5 – 2,7 МПа. Данный процесс был направлен на получение длинноцепочечных УВ [4, 9].

Таблица 2 – Продукты СФТ по технологии фирмы Arge [4]

Продукт	Содержание, % масс.
Метан	5
Этилен	0,2
Этан	2,4
Пропилен	2
Пропан	2,8
Бутилены	3
Бутаны	2,2
С <sub>5</sub> – С <sub>12</sub>	22,5
С <sub>13</sub> – С <sub>18</sub>	15
С <sub>19</sub> – С <sub>21</sub>	6
С <sub>22</sub> – С <sub>30</sub>	17
С <sub>31</sub> и тяжелые продукты	18
Некислотные вещества	3,5
Карбоновые кислоты	0,4

Предприятие Sasol 1 включало в себя 4 технологических блока (рис. 3): переработка смол, СФТ фирмы Kellog, СФТ фирмы Arge и ряд химических

установок различного предназначения. Подробнее реализация данного производства рассмотрена в работе [4].



Рисунок 3 – схема завода Sasol 1

В течение 80-ые были открыты ещё два предприятия по реализации СФТ: Sasol 2 и Sasol 3. В новых предприятиях, как и в открытом ранее, к концу 20-ого века были применены реакторы нового поколения с псевдоожиженным слоем катализатора, а реакторы со стационарным слоем катализатора заменены на сларри-реакторы – реакторы с суспендированным слоем катализатора [9, 10] (схема на рис. 4).



Рисунок 4 – Сларри-реактор СФТ [8]

Таблица 3 – Продукты СФТ на заводах Sasol 2 и Sasol 3 [4]

Продукт	Содержание, % масс.
Метан	11
Этилен	0,4

Продолжение таблицы 3

Этан	3,4
Пропилен	11,4
Пропан	1,4
Бутилены	9,3
Бутаны	2
C <sub>5</sub> – C <sub>12</sub>	12,8
C <sub>13</sub> – C <sub>18</sub>	2,6
C <sub>19</sub> – C <sub>21</sub>	17,2
C <sub>22</sub> – C <sub>30</sub>	13
C <sub>31</sub> и тяжелые продукты	5,4
Некислотные вещества	36,5
Карбоновые кислоты	-

Также в ЮАР по технологии Moss gas была реализована переработка природного газа, добываемого на шельфе недалеко от побережья ЮАР (блок-схема на рис. 5). В данном предприятии реализован СФТ в реакторе Synthol (одновременно работают 3 реактора). Мощность завода в настоящий момент оставляет 1,5 млн т/год синтетических УВ [10].

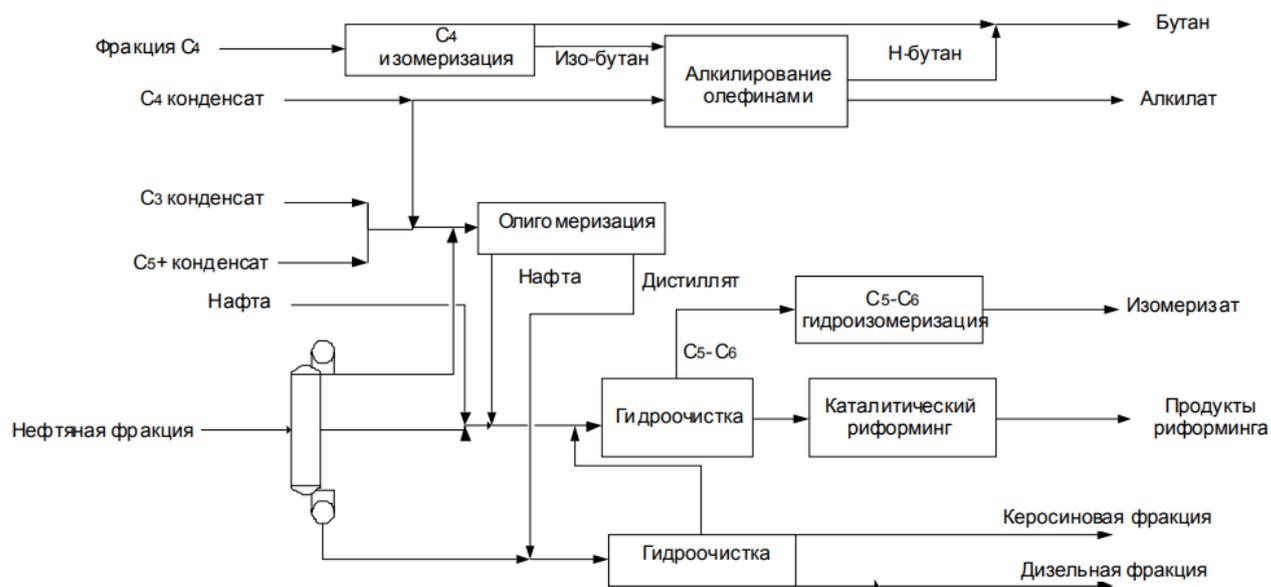


Рисунок 5 – Схема завода по СФТ фирмы Moss gas [4]

В 2006 г. было открыто производство по технологии Oryx GTL, на основе сларри-реактора компании Sasol (диаметр 10 м, высота 60 м). Данное предприятие стало совместной реализацией компаний Qatar Petroleum (Катар) и Exxon Mobil (США) проекта в области GTL-технологии (технология gas-to-liquid или «газ в жидкость») на крупнейшем газовом месторождении Рас-Лаффан (Катар). Мощность данного предприятия составила 1,6 млн т/год синтетических УВ [4, 9 – 11].

### **1.1.3. Реализация синтеза Фишера-Тропша компанией Shell**

Работа компании Shell в области GTL-технологии, основанной на СФТ, согласно патентному исследованию [9] началась в 70-ых годах. Как отмечено в данной работе, компания занималась поиском инновационных решений для реализации СФТ. Например, компанией была запатентована двухстадийная реализация процесса с применением на первой стадии кобальтсодержащего катализатора с протеканием синтеза до определённой степени конверсии СО, на второй стадии предполагалось использование смеси катализаторов, в которой первая составляющая – кобальт, отвечает за протекание СФТ, а вторая – медьцинковая, за реакцию паровой конверсии СО. Несмотря на свою аппаратную сложность, данный подход мог обеспечить наилучший результат реализации СФТ на обеднённом синтез-газе ( $H_2:CO < 1,75$ ) [9].

Однако в конечном итоге выбор был сделан в пользу хорошо зарекомендовавших себя реакторов с неподвижным слоем катализатора по типу реакторов фирмы Arge. Однако вместо железного катализатора было отдано предпочтение катализатору на основе кобальта. Завод по технологии Shell Middle Distillates Synthesis (SMDS) (блок-схема на рис. 6) был запущен в г. Бинтулу (Малайзия) в 1993 г., его производительность в настоящее время составляет 700 тыс. т/год синтетических УВ [11].

Данное предприятие включает в себя три стадии [12]:

1) Shell Gasification Process (SGP) – не каталитическое парциальное окисление природного газа чистым кислородом, криогенно выделяемым из воздуха (температура от 1300°C до 1500°C, давление до 7 МПа);

2) Shell Heavy Paraffin Synthesis (HPS) – СФТ в трубчатых реакторах с неподвижным слоем катализатора при 220°C на кобальтовом катализаторе;

3) Shell Heavy Paraffin Conversion (HPC) – каталитический гидрокрекинг тяжелых УВ совместно с изомеризацией для получения товарных продуктов (давление от 3 до 5 МПа, температура 300 – 350°C) на катализаторе на основе благородных металлов, включающий 4 функции:

3.1) гидрирование олефинов;

3.2) превращение следов кислородсодержащих продуктов в углеводороды;

3.3) гидроизомеризацию;

3.4) гидрокрекинг.

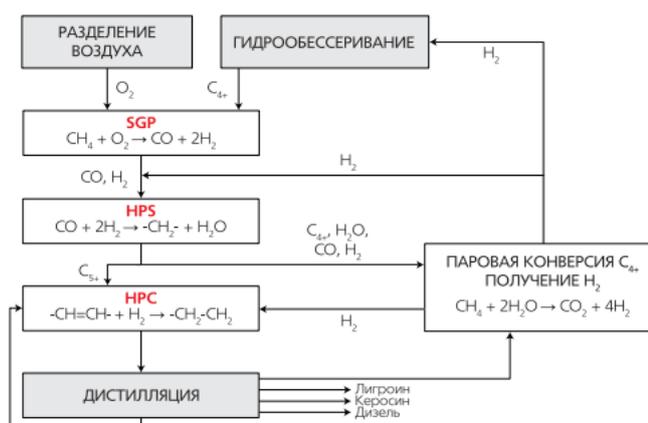


Рисунок 6 – Общая схема процесса SMDS [9]

В настоящий момент времени крупнейшим предприятием в области GTL-технологии является завод Pearl GTL, расположенный в г. Рас-Лаффан и пущенный в работу в 2011 г. [4, 12 – 14]. Его основой также технология SMDS с усовершенствованным катализатором. Мощность данного предприятия оценивается в 7 млн т/год синтетических УВ и 5,8 млн т/год газоконденсатной жидкости и этана [11].

#### **1.1.4. Перспективы развития синтеза Фишера-Тропша в мире и РФ**

В настоящее время актуальность развития GTL-технологий объясняется следующими причинами [14]:

- 1) Стимулирует освоение нефтегазовыми компаниями труднодоступных газовых месторождений;
- 2) Позволяет отдалённым развивающимся районам производить собственное химическое сырьё, а не приобретать его по завышенным ценам;
- 3) Синтетические УВ отвечают всем современным экологическим требованиям в виду особенностей технологии их производства;
- 4) Предоставляется возможность утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ) с целью получения ценных продуктов химической промышленности.

Несмотря на все преимущества СФТ, существуют также и риски при реализации проектов в данной области, вызванные данными причинами [11]:

- 1) Высокая капиталоемкость проектов, которая лишь частично решается эффектом масштабирования и большим количеством наработок [15, 16];
- 2) СФТ не подвергается линейному масштабированию, что приводит к увеличению времени проектировки и стоимости проекта в целом;
- 3) Для крупнотоннажного производства необходимы большие запасы природного газа (в настоящее время только 5% неразрабатываемых газовых месторождений подходят для этой цели);
- 4) Рентабельность предприятий по СФТ достигается при мировых ценах на нефть выше 60 \$ за баррель;
- 5) Для сохранения качества продуктов GTL-технологии необходимо инвестировать в альтернативные способы транспортировки сырья и продуктов, не допуская их смешения с традиционными продуктами нефтехимической промышленности.

Несмотря на сложности с реализацией проектов по СФТ, исследования [11] и [15] говорят о неотвратимости дальнейшего развития данной технологии. Большая патентная база, подкреплённая практическими исследованиями и

примерами промышленной реализации [9], а также значительные теоретические труды по анализу и проработке перспективных технологий [16, 17], должны способствовать ускорению масштабного внедрения и увеличению влияния на рынок продуктов GTL-технологий.

Россия в настоящий момент является лидером по сжиганию ПНГ, несмотря на законодательные попытки обеспечить более рациональное его использование. Эти объёмы газа несравнимы по своему количеству с теми, которые потребляются действующими предприятиями в области GTL-технологии [11]. Этот факт говорит о том, что применение в российских реалиях актуальных на настоящий момент успешных промышленных решений по СФТ невозможно. Данное утверждение подтверждается исследованием ПАО «Газпромнефть» [13].

Несмотря на увеличивающуюся вовлеченность российских компаний в данную область нефтехимии, в настоящий момент они далеки от создания технологии, удовлетворяющей общему запросу: мини-установка, не требующая капитального строительства инфраструктуры, со сроком окупаемости в районе 3-х лет, позволяющая получать промежуточный продукт СФТ – синтетическую нефть. Однако в [13] отмечено, что ускоряющиеся темпы развития GTL-технологии в перспективе ближайших 10 – 15 лет способны приблизить отрасль к решению обозначенной проблемы.

## **1.2. Научные основы процесса**

### **1.2.1. Общие сведения о физико-химических закономерностях синтеза**

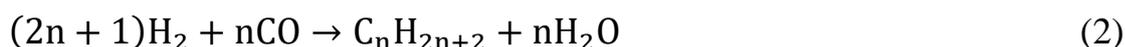
СФТ представляет собой сложный гетерогенный каталитический процесс с высоким экзотермическим эффектом. Входе синтеза термодинамически возможно образование УВ любого строения, массы и типа, кроме ацетилена [18]. Суммарно полную реакцию процесса СФТ можно представить таким выражением [2]:



По реакции (1) термодинамически при стехиометрической загрузке сырьём из 1 м<sup>3</sup> синтез-газа максимальный выход продукта, которым будут являться только олефины, составит 208,5 г [2].

При обобщении закономерностей синтеза, выделяют следующие основные реакции [19]:

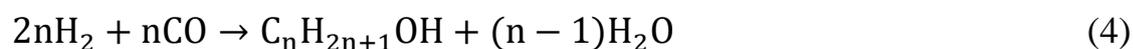
1) Получение парафинов:



2) Получение олефинов:



3) Получение спиртов:



Побочными реакциями СФТ являются [18]:

1) Гидрирование оксида углерода до метана:



2) Диспропорционирование CO (реакция Белла-Будуара):



3) Равновесие водяного газа:



Термодинамическую вероятность образования отдельных УВ, оцениваемую по общему равновесию всех реакций в ходе химического процесса, в процессе СФТ осуществить невозможно из-за теоретически неограниченного числа этих реакций. Для упрощения задачи вводят предположение о независимости отдельных реакций друг от друга.

Энтальпия реакции (1) мало зависит от изменения температуры, но с ростом длины цепи у парафинов она уменьшается, а для олефинов повышается. С учётом того, что различные отдельные реакции возможно формально отделить от основной реакции синтеза, то их энтальпии различаются на величину, кратную энтальпии реакции (7) [2].

Термодинамические расчёты показывают, что во всём температурном интервале в ходе синтеза возможны следующие реакции: образование спиртов;

гидрирование алкенов; дегидрирование спиртов; образование низших алкенов; взаимодействие двух молекул алкенов или молекулы алкена с молекулой алкана; крекинг и гидрокрекинг алканов. Константа равновесия реакции (7) велика при любом приемлемом технологическом режиме, поэтому образование  $\text{CO}_2$  –основного побочного продукта, неизбежно.

Большое влияние на продукт синтеза оказывает состав исходной смеси. Однако подобрать такой состав синтез газа, который бы способствовал эффективному протеканию всех реакций, невозможно. Избыток водорода будет приводить к преимущественному образованию парафинов, а большое содержание  $\text{CO}$  способствует к образованию олефинов и альдегидов [2].

Кинетические закономерности на катализаторах, содержащих кобальт и никель, описать проще, чем для железосодержащих катализаторов. Это связано с незначительным эффектом реакции (7) на первых двух типах катализаторов. Но в целом важно отметить, что каждый тип катализатора, в зависимости не только от состава, но и способа приготовления, имеет только свой собственный подход к описанию кинетики процесса [8].

Высокое значение кажущейся энергии активации СФТ свидетельствует о том, что ни стадия доставки реагентов к внешней поверхности катализатора, ни обратный процесс диффузии образовавшихся УВ не являются лимитирующими стадиями процесса. Вероятнее всего, определяющее влияние на скорость СФТ оказывают образование первичного комплекса, рост цепи и адсорбция продуктов синтеза с поверхности катализатора [2].

### **1.2.2. Механизм синтеза Фишера-Тропша**

Несмотря на довольно длительное изучение СФТ, единого мнения о механизме его протекания не существует.

В общем виде СФТ можно разделить на четыре основных стадии [4, 6]:

- хемосорбция исходных газовых веществ на поверхности катализатора;

- взаимодействие между собой адсорбированных молекул CO и H<sub>2</sub> с образованием первичного комплекса («образование цепи»);
- присоединение поверхностного соединения («рост цепи»);
- десорбция, гидрирование или взаимодействие растущей цепочки с продуктами синтеза («обрыв цепи»).

### 1.2.2.1. Адсорбция исходных веществ

Водород способен адсорбироваться на поверхности катализатора в двух видах: атомарном и молекулярном (рис. 7). Данный процесс по своим качественным и количественным характеристикам практически идентичен для всех образцов катализаторов. Таким образом, можно сделать вывод, что хемосорбция водорода не оказывает существенного влияния на ход процесса [20].

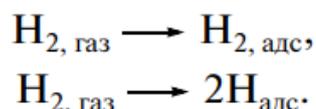


Рисунок 7 – Адсорбция водорода на поверхности катализатора [20]

Адсорбция CO протекает в молекулярной форме. Однако в начальный период СФТ, когда большая часть поверхности катализатора является свободной (соответственно свободны и самые энергетически богатые его активные центры), происходит диссоциация адсорбированной молекулы CO (рис. 8) [20].

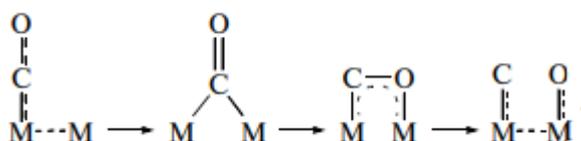


Рисунок 8 – Схема диссоциации молекулы оксида углерода на поверхности катализатора [20]

Благоприятно на диссоциацию CO влияет общее повышение температуры синтеза. На некоторых образцах катализатора доля молекулярно адсорбированного оксида углерода может составлять менее 30% от всего объёма хемосорбированного CO [21].

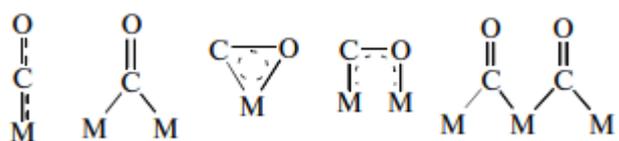


Рисунок 9 – Форма хемосорбции оксида углерода [20]

Хемосорбция CO на поверхности катализатора, величина которой значительно выше аналогичного процесса по водороду, является процессом достаточно сложным. Как видно из рис. 9, данный процесс может быть реализован в различных формах. Их соотношение, а также прочность связи молекулы CO с поверхностью катализатора, зависит от различных причин: заполненность 4d-орбитали металла, дисперсность его частиц и температур процесса [20].

### 1.2.2.2. Стадия образования цепи

Процесса превращения синтез-газа в УВ происходит на поверхности катализатора. Оксид углерода в это взаимодействия всегда вступает из адсорбированного состояния. В свою очередь водород, в зависимости от применяемого катализатора и технологических условия процесса, может вступать в химическое взаимодействие как из адсорбированного состояния, так и из газовой фазы [20].

Продукт первого взаимодействия оксида углерода и водорода может содержать или не содержать атом кислорода (рис. 10).

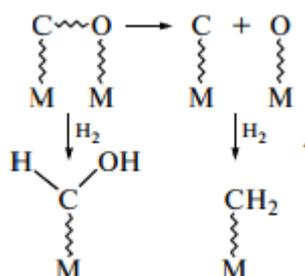


Рисунок 10 – Первое взаимодействие CO и H<sub>2</sub>

### 1.2.2.3. Стадия роста цепи

Во время протекания СФТ на поверхности катализатора в адсорбированной форме находится большое множество активных частиц,

которые вступают во взаимодействие, как между собой, так и с образовавшимися веществами. Для упрощения дальнейшего описания данной стадии вводится уравнение, описывающее её в общем виде [20]:



Существуют три теории механизма дальнейшего роста цепи, которые основываются на составе комплекса  $C_{1, адс}$ .

1) Диссоциативный механизм ( $C_{1, адс}$  не содержит кислорода) (рис. 11).

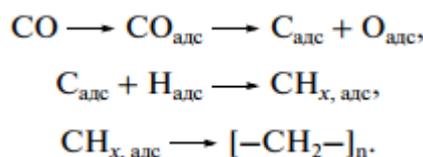


Рисунок 11 – Диссоциативный механизм стадии роста цепи [20]

Диссоциативная хемосорбция оксида углерода в данном случае является лимитирующей. Адсорбированная молекула углерода гидрируется, образуются реакционноспособные карбены, которые в последствии полимеризуются.

2) Полимеризационно-конденсационный механизм ( $C_{1, адс}$  – кислородосодержащие фрагменты, включающие также водород).

Рост цепи осуществляется через поликонденсацию интермедиатов с выделением воды (рис. 12).

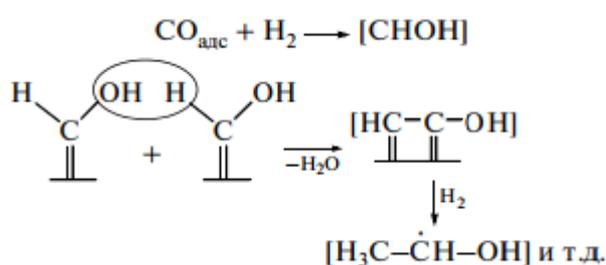


Рисунок 12 – Схема полимеризационно-конденсационного механизма стадии роста цепи [20]

3) Механизм роста цепи через внедрение молекулы CO ( $C_{1, адс}$  – молекула оксида водорода).

По этому механизму рост цепи осуществляется за счёт включения хемосорбированной молекулы CO по связи «металл-углерод» адсорбированного УВ любого строения (рис. 13).

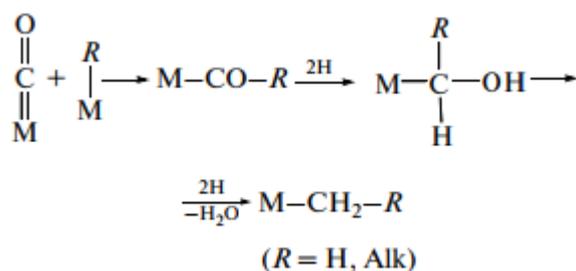


Рисунок 13 – Схема механизма стадии роста цепи через внедрение молекулы СО

В рассмотренных механизмах единственным продуктом синтеза может быть парафин нормального строения. Но, как уже не раз отмечалось ранее, продукты СФТ по своему составу значительно сложнее и многообразнее. В связи с этим возникает необходимость дополнения и расширения представленных теорий.

Механизм СФТ на железном катализаторе, представленный А.Н. Башкировым в работе [22], является комбинацией из рассмотренных теорий (рис. 14). Данный механизм основан на том, что первичным комплексом является НСОН-фрагмент. Его гидрирование приводит к образованию двух продуктов С<sub>1</sub>: СН<sub>2</sub>ОН и СН<sub>2</sub>. Реагируя между собой, продукты С<sub>1</sub> переходят в состояние вторичного кислородсодержащего фрагмента, в дальнейшем образующего С<sub>2</sub>, С<sub>3</sub> и т.д. Экспериментально подтверждено, что образующиеся радикалы на поверхности катализатора могут взаимодействовать и между собой и с растущими УВ [22].

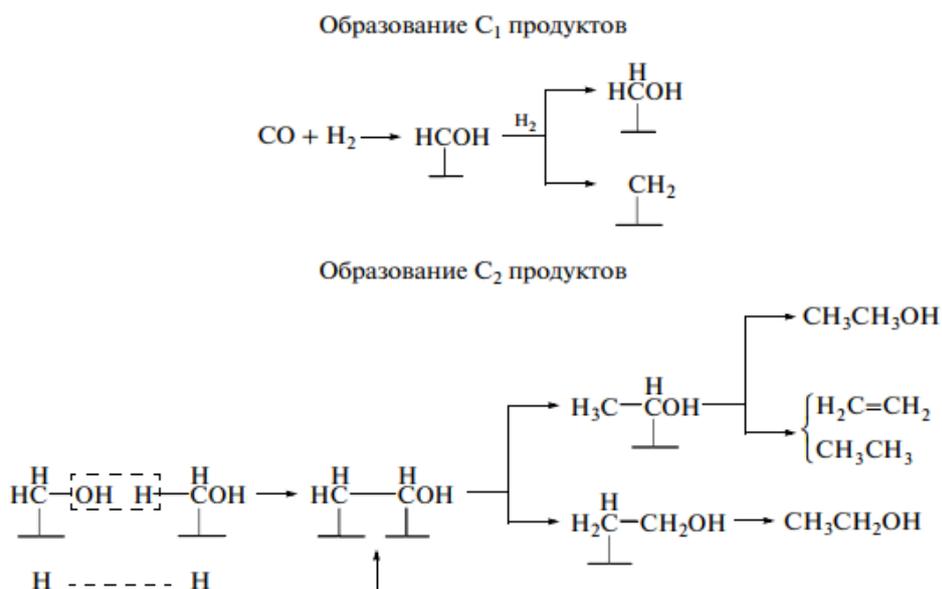


Рисунок 14 – Механизм СФТ по Башкирову [20]

#### 1.2.2.4. Стадия обрыва цепи и десорбция продуктов синтеза

Как отмечалось ранее, реакционное пространство наполнено различными активными частицами ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}$  и всевозможные продукты синтеза), каждая из которых может стать причиной обрыва углеводородной цепи (рис. 15, 16).

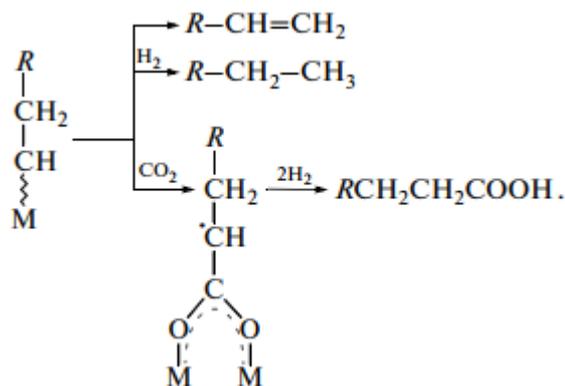


Рисунок 15 – Схема обрыва бескислородной цепи [20]

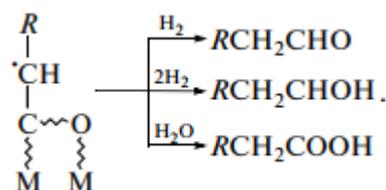


Рисунок 16 – Схема обрыва кислородосодержащей цепи [20]

Определяющее влияние на то, по какому из механизмов будет расти, а затем обрываться углеводородная цепь, оказывают состав катализатора и технологический режим реализации СФТ.

Диффузия продуктов синтеза осложнена из-за заполненности пор катализатора ранее образовавшимися жидкими продуктами. Также важным осложняющим фактором является то, что увеличение длины углеводородной цепи повышает растворимость УВ в ранее образованных жидких продуктах. Данный факт приводит к увеличению времени нахождения продуктов синтеза в реакционном пространстве и инициирует повторную их адсорбцию на поверхности катализатора [20].

### 1.2.3. Сравнение катализаторов и перспективное направление их развития

Катализатор оказывает определяющее влияние на производительность процесса. Как отмечалось ранее, каталитическую активность в СФТ являются переходные металлы VIII группы. Однако к настоящему моменту только Co и Fe используются в качестве каталитической основы: никель в первую очередь способствует при атмосферном давлении образованию метана, при повышенном образуется летучий тетракарбонилникель; рутений, несмотря на очень хорошие показатели, слишком редкий и дорогой металл, чтобы его можно было использовать в качестве промышленного катализатора.

Таблица 4 – Сравнение двух основных металлов: Fe и Co, применяемых в катализаторах СФТ [23]

Fe	Co
Дешёвые	Дороже железа в 200 раз
Низкий выход метана во всей области температур СФТ	Выход метана резко возрастает при увеличении температуры
Значительное образование оксигенатов	Низкое содержание кислородсодержащих УВ в продуктах
Низкая гидрирующая способность – в продуктах преобладают олефины	Высокая гидрирующая способность – в продуктах преобладают алканы
Сохраняют активность при низком соотношении водорода к оксиду углерода в синтез-газе	Требуется соотношение водорода к оксиду углерода в синтез-газе близкое к стехиометрическому
Катализирует реакцию водяного газа	Не катализирует реакцию водяного газа
Быстро окисляются $H_2O$ и $CO_2$	Устойчивы к окислению
Вода затрудняет образование УВ	Вода не оказывает значительного влияния на кинетику синтеза

#### Продолжение таблицы 4

Ограниченный срок службы	На продолжительность сохранения каталитической активности влияют в основном каталитические яды, содержащиеся в синтез-газе
--------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Наиболее перспективным направлением развития в области катализаторов СФТ является получение бифункциональных катализаторов: на металлических центрах образуются длинноцепочечные УВ; на кислотных центрах протекают их гидрокрекинг и изомеризация [24]. В роли кислотных центров предлагается использовать цеолиты типа HZSM-5, HY, H $\beta$  и др. [25 – 27].

В работе [28] предложена классификация бифункциональных катализаторов на четыре группы:

- 1) смесевые (смещение катализатора СФТ и цеолита);
- 2) капсулированные (катализатор СФТ находится в цеолитной оболочке);
- 3) пропиточные (цеолит пропитан растворами солей активного металла катализатора СФТ и подвергнут термической обработке);
- 4) композитные (гранулирование со связующим измельчённых катализатора СФТ и цеолита).

Наилучшим образом себя проявили композитные каталитические системы бифункциональных катализаторов. Их преимущество объясняется повышенной прочностью, меньшими диффузионными ограничениями и более высокой вероятностью контакта образовавшихся в ходе СФТ УВ с кислотными центрами [29].

### 1.3. Патентный обзор

В ходе рассмотрения истории развития СФТ в данной работе не раз отмечалась актуальность данного процесса в реалиях современной нефтехимической промышленности. Данное утверждение подтверждается

широкой патентной базой по исследуемому процессу. Патентованию подлежат состав каталитических систем и методы их приготовления, технологические схемы реализации СФТ, а также иные инновационные решения данной области.

Таблица 5 – Обзор и краткое содержание патентов

Патент	Владелец (страна)	Краткое содержание	Год
[30]	ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (RU)	Описан катализатор СФТ, 30% Co/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +25% УВ), а также способ его получения: кобальт наносят из водного раствора его нитрата в три последовательных пропитки.	2013
[31]	Инфра Текнолоджиз Лтд (VG)	Катализатор состава 20% Co/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , в качестве активных и селективных центров процесса СФТ остаточных после восстановительной активации поверхностных металл-оксидных структур, восстанавливающихся в диапазоне температур 500-800°C. Обладает высокой активностью и селективностью в процессе получения жидких углеводородов из СО и Н <sub>2</sub> при температурах от 180 до 300°C и давлениях от 0,1 до 3 МПа.	2014
[32]	САСОЛ ТЕКНОЛОДЖИ (ПиТиУай) ЛТД	Предложен способ активации катализатора СФТ, содержащего железо с	2014

	(ZA)	<p>положительным состоянием окисления, в котором упомянутый катализатор на основе железа вводят в контакт в реакторе с восстановительным газом, выбранным из CO и сочетания H<sub>2</sub> и CO, при температуре 245–280°C, давлении восстановительного газа 0,5–2,2 МПа и GHSV всего подаваемого в реактор сырьевого газа по меньшей мере 6000 мл(Н)/грамм катализатора/час, в результате чего восстанавливают в катализаторе железо с положительным состоянием окисления.</p>	
[33]	<p>ШЭНЬХУА ГРУП КОРПОРЕЙШН ЛИМИТЕД (CN) ЧАЙНА ШЭНЬХУА КОАЛ ТУ ЛИКВИД ЭНД КЕМИКАЛ КО., ЛТД. (CN)</p>	<p>Способ и устройство двухстадийного ФТ-синтеза с разделением продуктов первой стадии: углеводородов, воды и непрореагировавшего остаточного газа, направляемого в реактор второй стадии</p>	2015

[34]	ТИССЕНКРУПП УДЕ ГМБХ (DE)	Осуществление СФТ: неочищенный газ, полученный газификацией угля, обессеривают и подают в устройство для ФТ-синтеза, в котором образуются углеводороды, при этом их отводят в виде жидких продуктов; выходящий газовый поток с СО и СО <sub>2</sub> сжимают и подают на участок конверсии, на котором СО превращают водяным паром в Н <sub>2</sub> и СО <sub>2</sub>	2013
[35]	САСОЛ ТЭКНОЛОДЖИ (ПРОПРИЭТЭРИ) ЛИМИТЕД (ЗА)	Способ получения кобальтового катализатора СФТ предусматривает на стадии образования карбида обработку исходного предшественника катализатора, содержащего подложку катализатора, несущую кобальт, содержащим СО газом не более 1 час при температуре от 200°С до 260°С для превращения кобальта в карбид кальция, и последующей активации	2015
[36]	Общество с ограниченной	Способ получения ФТ- продуктов. Технический	2016

	ответственностью «СинТоп» (RU)	результат – обеспечение стабилизации температуры в зоне реакции, что приводит к увеличению производительности и выходу целевого продукта	
[37]	Инфра Текнолоджиз Лтд (VG)	Изобретение касается способа получения синтетических жидких углеводородов путем каталитического превращения синтез-газа по реакции Фишера-Тропша на неподвижном слое катализатора в вертикальном кожухотрубчатом реакторе. Технический результат - достижение оптимального диапазона температур в слое катализатора	2016
[38]	УХАНЬ КАЙДИ ИНДЖИНИРИНГ ТЕКНОЛОДЖИ РИСЕРЧ ИНСТИТЬЮТ КО., ЛТД. (CN)	Способ СФТ и рециркулирования отработанных газов. Технический результат - увеличение производительности жидкого углеводорода и уменьшение выбросов углекислого газа	2016
[39]	КОМПАКТДЖТЛ ПиЭлСи (GB)	Установка из нескольких компактных каталитических	2015

		<p>реакторных модулей, содержащих набор пластин. Предлагаемый способ позволяет подавлять вредное воздействие водяного пара на катализатор, наряду с тем, что общая производительность установки может регулироваться</p>	
--	--	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Приготовление катализатора

Приготовление УДП-Fe методом ЭВП осуществлялось в лаборатории «Импульсно-пучковых, электроразрядных и плазменных технологий» ТПУ на Установке УДП-150 (рис. 17). В качестве исходного материала для УДП-Fe использовалась стальная проволока (ГОСТ 2246–70) марки Св–08А [40].

Таблица 6 – Химический состав проволоки (% масс.) [40]

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

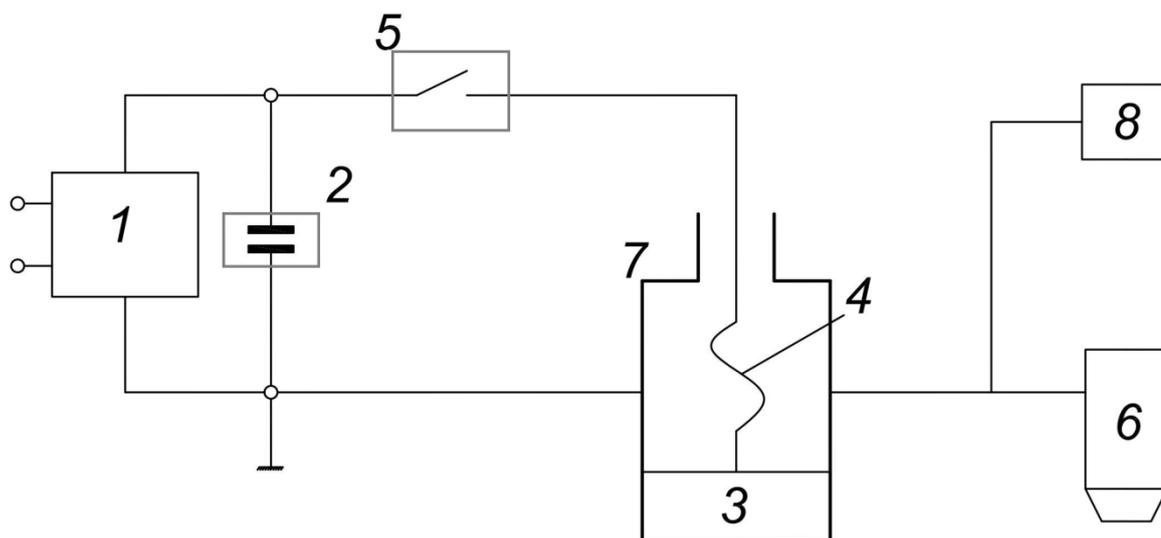


Рисунок 17 – Технологическая схема установки УДП-150

Принцип работы установки следующий:

- высоковольтный источник питания – 1 заряжает ёмкостной накопитель энергии – 2;
- автоматическую подачу исходного материала (проволоки) – 4 в пространство между двумя электродами осуществляет механизм подачи проволоки – 3;
- после установки 4 на определённое место происходит включение коммутатора – 5, накопитель разряжается на установленный образец проволоки, после чего происходит её взрыв;

- образовавшийся продукт ЭВП скапливается в накопителе – 6, пассивируется и отправляется на исследования;

- перед проведением взрыва объем камеры – 7 сначала вакуумируется, а затем за счёт системы газового снабжения – 8 происходит её заполнение газовым веществом, в атмосфере которого планируется произвести взрыв [41].

На состав и свойства получаемого порошка оказывают влияние такие параметры, как используемое газовое вещество, в атмосфере которого происходит взрыв, и общие технологические условия проведения взрыва. В общем случае данный метод диспергирования металлов характеризуется следующими особенностями:

- время взрыва варьируется от  $10^{-8}$  до  $10^{-5}$  с;

- величина развиваемой мощности превышает  $10^{13}$  Вт/кг;

- в момент взрыва температура достигает значений, близких к  $10^4$  К, а давление –  $10^9$  Па;

- частички порошка разлетаются со скоростью от 1 до 5 км/с.

Для получения УДП-Fe используется образец проволоки диаметром 0,35 мм и длиной от 50 до 120 мм. Емкость батареи конденсатора равняется 2,27 мкФ, индуктивность разрядного контура – 0,75 мкГн, а зарядное напряжение изменяется от 18 до 32 кВ. Масса образовавшегося УДП-Fe составляла не менее 100 г [41].

Газовой атмосферой во время получения порошка был СО. Данный выбор обусловлен тем, что катализатор Fe(CO) не требует длительного предварительного восстановления для проявления каталитической активности в СФТ, т.к. в данных условиях осуществления ЭВП формируется такой фазовый состав, который не требует активации катализатора для проведения реакции синтеза углеводородов из смеси  $H_2$  и СО [40].

Таблица 7 – Свойства УДП-Fe[40]

Фазовый состав	Содержание фазы, % масс.	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$d_s$ , нм
$\gamma$ -Fe	9,9	8,7	74
$\alpha$ -Fe	55,9		
FeO	29,4		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,8		

Анализ изображений УДП-Fe (рис. 18), полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3d, показал, что сферическая форма частиц не является для образца определяющей, т.к. присутствуют множество поликристаллов различной формации и частицы с незавершенной кристаллической структурой.

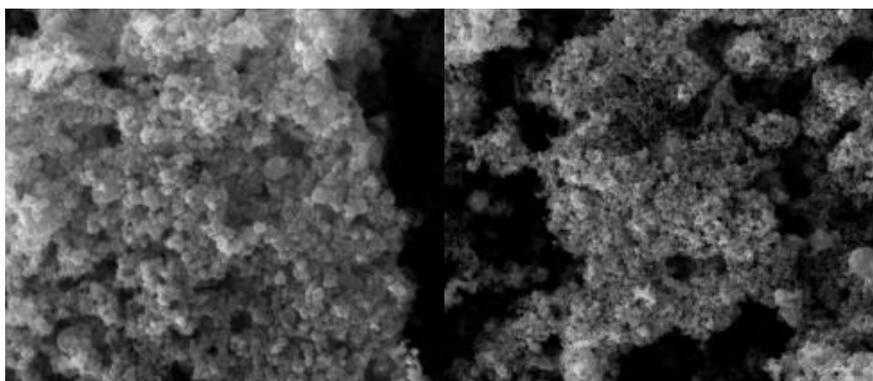


Рисунок 18 – Снимки поверхности УДП-Fe

Для использования в реакторе пригодны гранулы катализатора с диаметром порядка 1 – 3 мм. В связи с этим необходимо таблетирование порошка, которое проходит в следующем порядке:

- 1) порошок обрабатывается 10 % поливиниловым спиртом, после чего перемешивается;
- 2) таблетирование получившейся смеси осуществляется в течение 30 секунд в матрицах диаметром 13 мм, давление составляет 25 МПа;
- 3) полученные брикеты сохнут не менее 24 часов при температуре и давлении окружающей среды;
- 4) высушенные брикеты дробятся в фарфоровой ступе и просеиваются через сита 1 и 2 мм.

## 2.2. Аппаратурное оформление исследования

Исследование каталитической активности УДП-Fe проводилось на лабораторной установке «Катакон» (рис. 19).

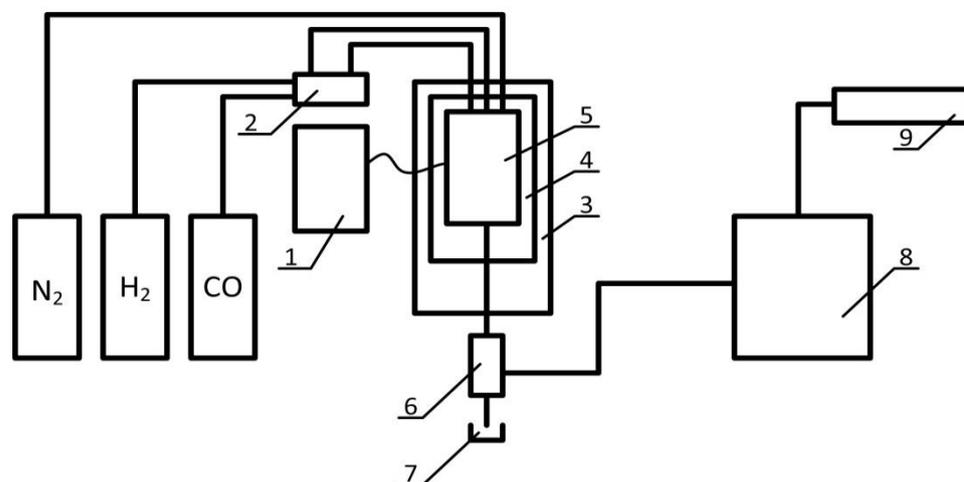


Рисунок 19 - Технологическая схема лабораторной каталитической установки:

1 - регулятор температур; 2 - блок дозирования газов; 3 - термощаф; 4 - рубашка реактора; 5 - реактор; 6 - сепаратор; 7 - приёмник; 8 - хроматографический комплекс; 9 - вытяжка

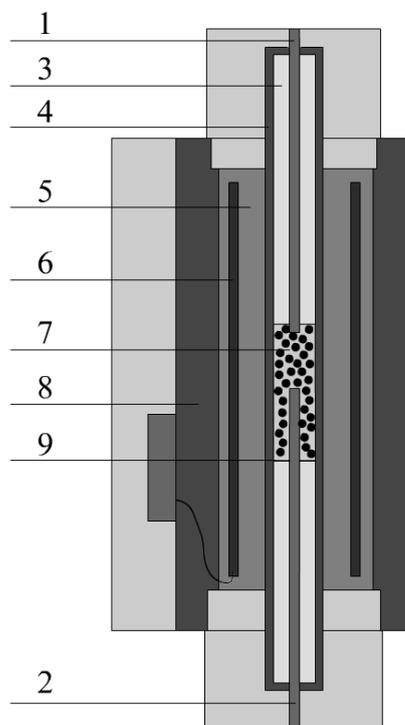


Рисунок 20 – Схема реактора: 1,2 – термопреобразователи сопротивления, 3 – испаритель, 4 – корпус, 5 – медный бандаж, 6 – печь, 7 – слой катализатора, 8 – теплоизоляция, 9 – решётка

Перед началом проведения исследования необходимо проверить установку на герметичность. Для этого нужно ввести в систему инертный газ – азот под повышенным давлением (1,5 – 2 МПа). Установка выдерживается в течение нескольких минут. В случае обнаружения утечек газа работа прекращается до их полного устранения. После опрессовки установки можно переходить к исследованию катализатора.

$\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , проходя через блок дозирования газов (электронный расходомер Bronkhorst), смешиваются в заданном соотношении и попадают в трубчатый реактор (рис. 20), расположенный в термошкафе. Термошкаф предназначен для поддержания высокой температуры, чтобы образовавшиеся в реакторе продукты в момент выхода из него не закупорили трубку, в случае их высокой вязкости при комнатной температуре. После выхода из реактора, образовавшаяся газо-продуктовая смесь попадает в трубчатый холодильник, охлаждается и направляется на разделение в сепаратор-холодильник. Газ из него уходит на хроматограф для анализа, а жидкий продукт отбирается в приемник для дальнейшего изучения. Температурные режимы внутри слоя катализатора, рубашки реактора и термошкафа контролируются микропроцессорным регулятором температуры «Siemens».

На лабораторной установке используется реактор с неподвижным слоем катализатора типа идеального вытеснения. Его объём составляет  $12 \text{ см}^3$ . Для загрузки гранул катализатора внутрь реактора необходимо снять верхний фланец, открыв этим отверстие вверху реактора. С помощью двух термопар осуществляется контроль температурного режима. Верхняя часть испарителя используется как смеситель реагентов, нижняя его часть не допускает конденсацию жидкого продукта на выходе из реактора. Реакционное пространство, заключенное вместе с испарителем в корпус реактора, получает тепло от электрической печи через медный бандаж. Реактор находится в слое теплоизоляции. Решетка предназначена для удержания гранул катализатора внутри реакционного пространства.

Хроматографический анализ газообразных продуктов, полученных в ходе эксперимента, осуществлялся на хроматографе «Хроматэк–Кристалл 5000.1». При анализе газообразных проб применялись 3 типа хроматографических колонок, температура в каждой равнялась 80°C:

- насадочная колонка, длина которой равна 4 м, применяемый сорбент – NaX (60/80), для определения в составе продукта синтеза и, в случае наличия, расчёта концентраций следующих веществ: водород, кислород, азот, метан и монооксид углерода (газ-носитель – аргон, его скорость равна 30 мл/мин);

- насадочная колонка, длина которой равна 1,5 м, применяемый сорбент – Carbosieve S-II (60/80), для определения в составе и расчета концентрации диоксида углерода (газ-носитель – гелий, его скорость равна 30 мл/мин);

- капиллярная колонка, длина которой равна 25 м, Agilent HP-AL-S для определения в составе и расчета концентрации УВ C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>.

При расчёте концентраций компонентов продуктов СФТ, находящихся в газовой фазе, применялся метод абсолютной калибровки «Хроматэк Аналитик 2.5».

Анализ жидких продуктов СФТ осуществлялся на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Для данного анализа применялась хроматографическая капиллярная колонка Agilent DB-1, длина которой составила 100 м, неполярный сорбент – диметилполисилоксан с температурой 200°C. Обнаруживаемые вещества (с определением их концентрации): УВ различного строения и оксигенаты.

При расчёте концентраций компонентов продуктов СФТ, находящихся в жидкой фазе, применялся метод внутренней нормализации «Хроматэк Аналитик 2.5».

## **2.3. Проведение исследований каталитической активности ультрадисперсного порошка железа**

### **2.3.1. Исследование влияния предварительного восстановления**

Как упоминалось ранее, исследуемые образцы катализатора не требуют предварительного восстановления перед проведением СФТ и начинают проявлять каталитическую активность после нагрева до температуры проведения процесса. Однако эффект от предварительного восстановления нуждается в изучении, т.к. оно может оказать положительное влияние на протекание синтеза.

Для всех опытов в рамках данной работы использовалось соотношение  $H_2:CO=2:1$ , которое позволяет обеспечить наибольший выход жидких УВ на железных катализаторах и сократить количество образующегося кокса на катализаторе. Расходы для окиси углерода и водорода составили 200 и 400 нмл/мин соответственно (время контакта синтез-газа составило 0,6 секунды). Синтез проводили при трёх температурах: 230°C, 240°C и 250°C. Давление в ходе всех экспериментов поддерживалось около 1,5 МПа, время проведения опытов равнялось 6 часам. Во всех опытах загружаемый в реактор объём катализатора составлял 6 – 6,5 мл. После отбора жидкий продукт хранился в морозильной камере для предотвращения деградации и испарения.

Для первых трёх опытов на образце катализатор, не подвергавшемся восстановлению (условное обозначение  $K_1$ ), проводилась только сушка катализатора в токе инертного газа (азот с расходом 140 нмл/мин при 120°C), что также являлось и опрессовкой лабораторной установки. Катализатор прогревался в токе синтез-газа и через 1 час после начала опыта начинали образовываться жидкие УВ.

Для проведения опытов на восстановленном образце катализатора (условное обозначение  $K_2$ ) загруженный в реактор УДП-Fe в течение часа также, как и образец  $K_1$ , подвергался сушке. Далее осуществлялось его восстановление: подавалось 150 нмл/мин водорода при повышенной

температуре (300°C) в течение трёх часов. Последующие два часа катализатор находился в токе синтез-газа (300 нмл/мин), давление и температура были установлены согласно значениям, входящим в интервалы изначально заданных условий синтеза (230 – 250°C, 1,5 МПа).

Анализ выходящего газа во время восстановления K<sub>2</sub> показал, что в условиях восстановления водород реагирует с соединениями на поверхности катализатора. Выходящий поток содержал не только водород (94,6 мол. %), но также метан (5,3 мол. %) и этан (0,1 мол. %). Результаты проведённых опытов представлены в таблицах 8 – 12, дублируется на график (см. рис. 21 – 24).

Таблица 8 – Производительность исследуемых образцов катализаторов по жидким УВ

Температура, °С	230		240		250	
Тип образца	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>
Производительность, г/(мл <sub>кат</sub> · ч)	0,044	0,123	0,101	0,214	0,218	0,358

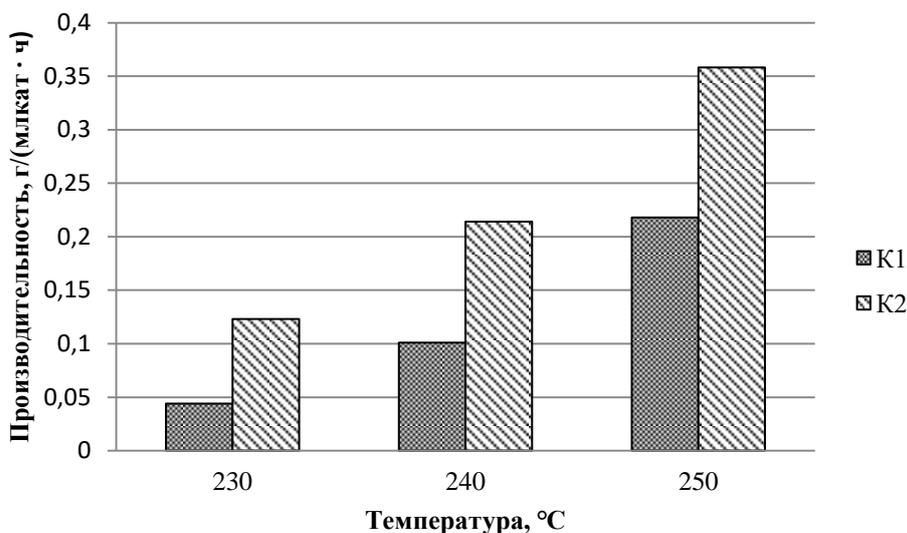


Рисунок 21 – Диаграмма изменения производительности исследуемых образцов катализаторов по жидким УВ

Одним из важнейших показателей активности катализатора является его производительность по жидким УВ. Она позволяет наглядно сравнить активность катализаторов и оценить перспективность их применения при определённых технологических условиях СФТ. Из данных, представленных в табл. 8 и отображённых графически на рис. 21 можно сделать однозначный

вывод о том, что предварительное восстановление положительно влияет на производительность катализатора: при прочих равных выход жидких углеводородов на восстановленном катализаторе на порядок выше, чем при проведении СФТ на невосстановленном катализаторе.

Таблица 9 – Степень конверсии СО

Тип образца	Степень конверсии СО, %		
	При 230°С	При 240°С	При 250°С
К <sub>1</sub>	0,194	1,213	6,742
К <sub>2</sub>	6,392	7,861	46,214

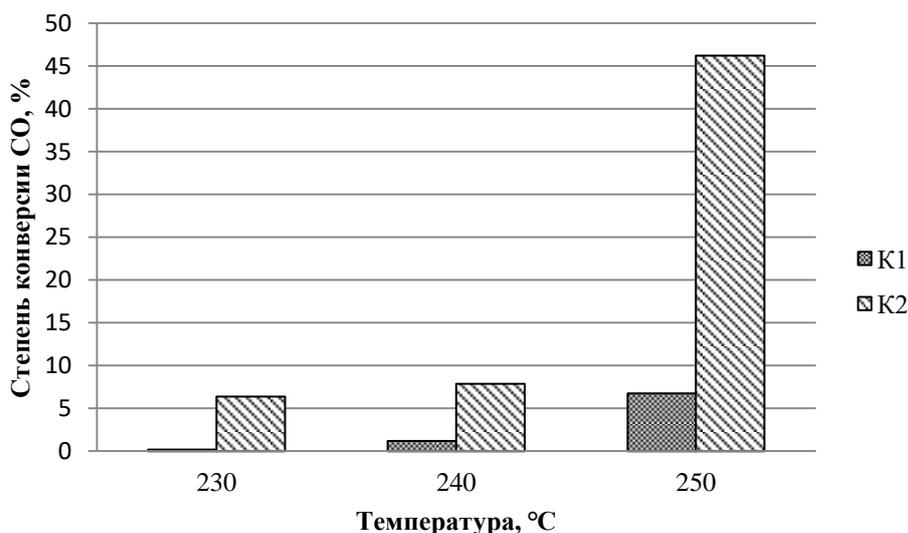


Рисунок 22 – Диаграмма изменения степени конверсии СО

Изменение степени конверсии СО (см. табл. 9 и рис. 12) также демонстрирует значительную разницу между образцами К<sub>1</sub> и К<sub>2</sub>. Важность достижения максимально возможного значения степени конверсии СО очевидна, поэтому, исходя из результатов опыта, можно сделать вывод, что предварительное восстановление катализатора на основе УДП-Fe при реализации СФТ является необходимым.

Стоит отметить также значительно более резкий рост данного показателя при 250°С на обоих образцах катализатора. На основании этого наблюдения можно сделать вывод о том, что температуры ниже 250°С являются нежелательными при проведении СФТ на данном типе катализатора.

Таблица 10 – Концентрация побочных продуктов СФТ

Компонент	Концентрация, % об.					
	При 230°C		При 240°C		При 250°C	
	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>
Двуокись углерода	0	0,152	0,003	0,312	0,031	5,934
Метан	0,213	3,781	0,443	5,771	2,173	8,731

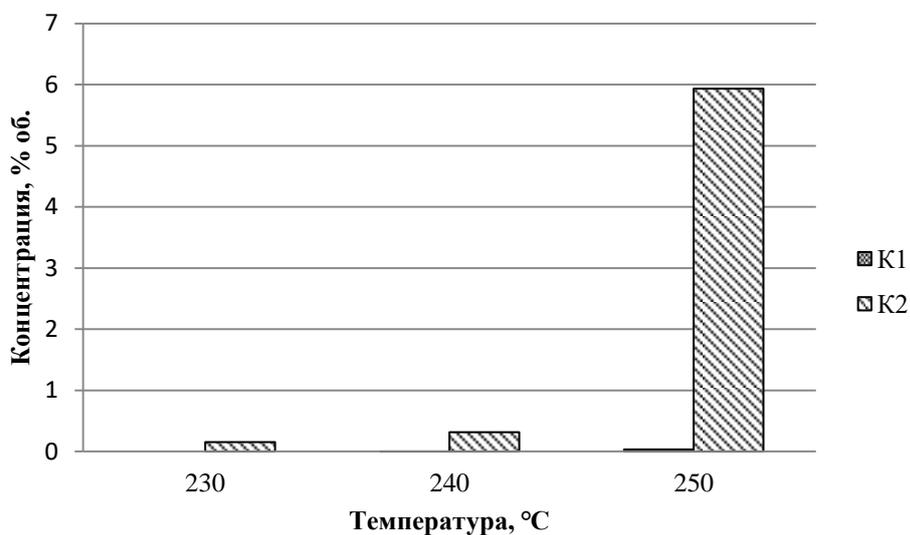


Рисунок 23 – Диаграмма изменения концентрации двуокиси углерода (результаты исследования K<sub>1</sub> не отображены на графике ввиду своих низких значений)

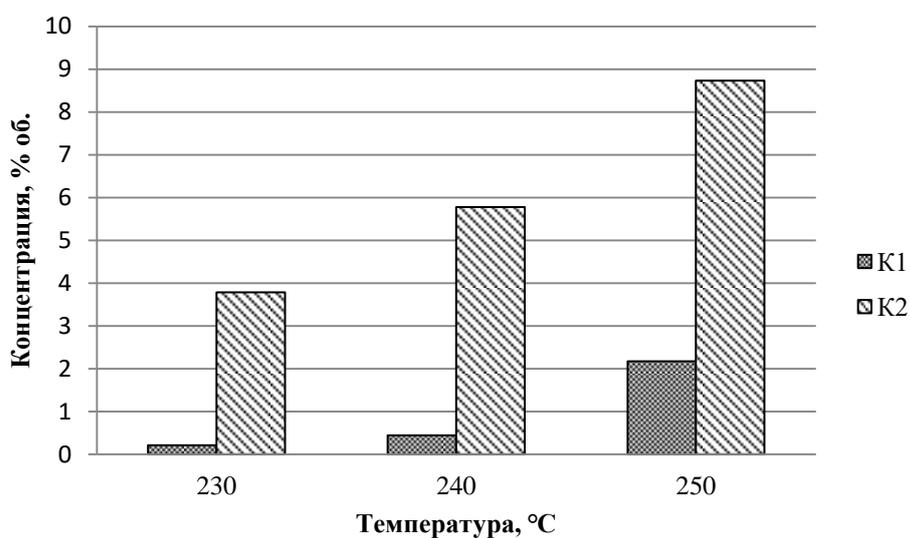


Рисунок 24 – Диаграмма изменения концентрации метана

Метан и  $\text{CO}_2$  являются основными побочными продуктами СФТ. По их количеству в конечном продукте можно характеризовать степень пригодности образца катализатора или технологического режима реализации процесса.

Т.к. по ранее изученным данным уже было доказано, что производительность СФТ на  $K_1$  значительно меньше, чем на  $K_2$ , сравнение абсолютных значений из табл. 10 и диаграмм на рис. 23 и 24 не имеет практического смысла. В данном случае больший интерес имеет оценка динамики изменения концентрации данных продуктов, а в особенности двуокиси углерода.

Метан образуется по реакции (5) с образованием воды, которая расходуется на образование  $\text{CO}_2$  по реакции (7) (см. раздел 1.2.1.). Возможно, при данной активности катализатора парциальное давление паров воды достигло значения, при котором происходит интенсификация данной реакции. Однако, наиболее вероятной и значимой причиной резкого увеличения концентрации  $\text{CO}_2$  является то, что при температурах выше  $240^\circ\text{C}$  скорость реакции (7) значительно повышается в сравнении с её значениями при меньших температурах. Вклад реакции (6) незначителен в данном конкретном случае, т.к. при данных температурах её скорость незначительна.

Таблица 11 – Состав жидкого продукта, полученного на  $K_1$

Вещество	Концентрация, % мол.		
	При $230^\circ\text{C}$	При $240^\circ\text{C}$	При $250^\circ\text{C}$
Парафины	14,28	17,18	40,19
Изопарафины	23,72	21,49	24,83
Олефины	11,27	16,98	3,01
Оксигенаты	0,24	9,3	0,13
Нафтенy	6,57	4,16	18,07
Ароматические углеводороды	43,92	30,89	13,78

Таблица 12 – Состав жидкого продукта, полученного на  $K_2$

Вещество	Концентрация, % мол.	
	При $240^\circ\text{C}$	При $250^\circ\text{C}$
Парафины	15,8	9,52
Изопарафины	22,82	23,26

Продолжение таблицы 12

Олефины	4,98	22,79
Оксигенаты	1,91	1,93
Нафтены	15,82	13,86
Ароматические углеводороды	38,67	28,64

В табл. 11 и 12 представлены данные по составу жидких продуктов, полученных на  $K_1$  и  $K_2$  соответственно.

Основной общей закономерностью является то, что при увеличении температуры происходит постепенное уменьшение концентрации ароматических УВ. Причиной этого могло послужить то, что увеличение температуры приводит к комплексу различных явлений: ускорение стадии обрыва цепи и десорбции УВ; увеличение скорости движения молекул в реакционном пространстве, что отдаляет уже образовавшиеся УВ от активных центров, которые занимают другие активные частицы, обладающие большей подвижностью.

Основной отличительной закономерностью является изменение селективности к парафинам и олефинам с ростом температуры. Повышенная активность образца  $K_2$  приводит к образованию всё большего числа олефинов, вместо парафинов, за счёт этого поддерживается на достаточно высоком уровне концентрация как изомеров, так и ароматических УВ. В случае образца  $K_1$  отчётливо наблюдается тенденция к образованию большего числа парафинов нормального строения и предельных циклических УВ.

### **2.3.2. Исследование влияния времени контакта и изменения температуры**

В рамках второго исследования для данной работы проводилось 2 серии по 3 опыта в каждой. Для каждой серии было установлено своё время контакта: 1,5 и 4,5 секунды, которое достигалось за счёт изменения скорости подачи сырья. Каждый новый опыт в рамках одной серии проводился при новой температуре, которая варьировалась от 250°C до 270°C. Для времени контакта

1,5 секунды расходы составили 100 и 200 нмл/мин для СО и Н<sub>2</sub> соответственно, а для времени контакта 4,5 секунды расходы составили 30 и 60 нмл/мин для СО и Н<sub>2</sub> соответственно. Как и в предыдущем исследовании, объём загружаемого катализатора составлял от 6 до 6,5 мл, время проведения синтеза составляло 6 часов. Катализатор не подвергался предварительному восстановлению.

Таблица 13 – Изменение степени конверсии СО

Время контакта, сек.	Степень конверсии СО, %		
	При 250°С	При 260°С	При 270°С
1,5	9,76	15,87	25,10
4,5	21,35	20,67	26,94

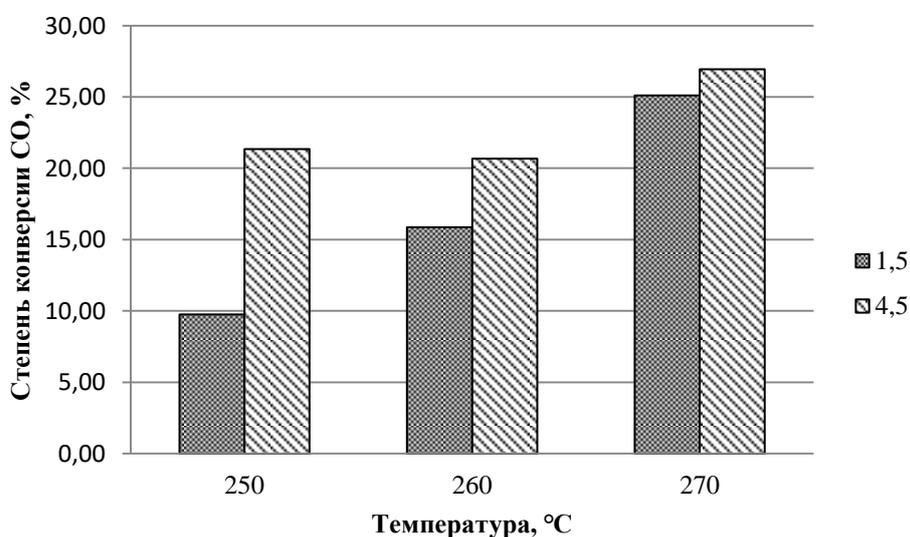


Рисунок 25 – Диаграмма изменения степени конверсии СО в зависимости от времени контакта и температуры

В лабораторных условиях проведения СФТ не удается добиться достаточно высокой степени конверсии СО за один проход. Решением данной проблемы может стать организация рецикла газа.

Исходя из данных, приведённых в табл. 13 и отображённых в виде диаграммы на рис. 25, можно сделать вывод о том, что увеличение времени нахождения сырья в зоне реакции благоприятно сказывается на общей производительности процесса. Увеличение температуры также приводит к повышению степени конверсии. Нагляднее всего это видно на примере

изменения степени конверсии СО при варьировании температуры при времени контакта 1,5 секунды. Рост степени конверсии при времени контакта 4,5 секунды при повышении температуры не столь значительный из-за уже оказанного на неё положительного эффекта от большей длительности нахождения синтез-газа в зоне реакции.

Таблица 14 – Концентрация побочных веществ в газовом продукте

Компонент	Концентрация, % об.					
	При 250°С		При 260°С		При 270°С	
	1,5	4,5	1,5	4,5	1,5	4,5
Двуокись углерода	1,223	1,012	2,117	1,426	3,915	2,286
Метан	7,522	9,215	8,674	8,189	11,532	10,177

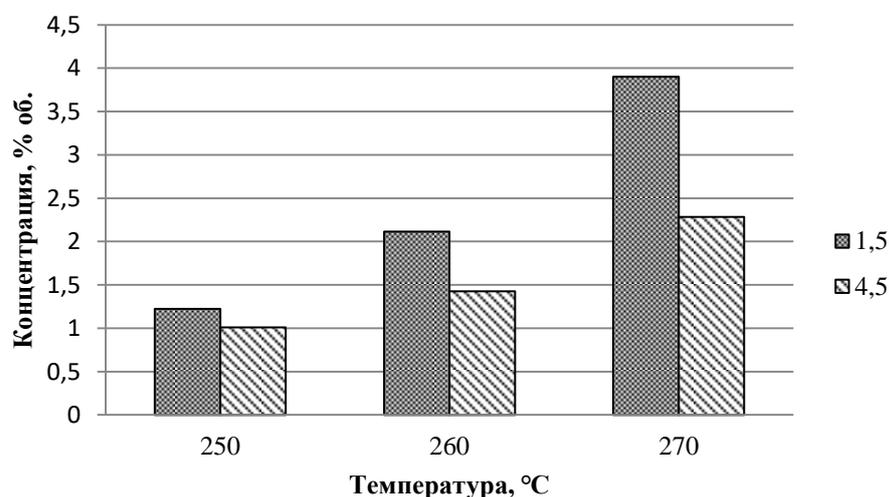


Рисунок 26 – Диаграмма изменения концентрации СО<sub>2</sub> в газовом продукте СФТ в зависимости от температуры и времени контакта

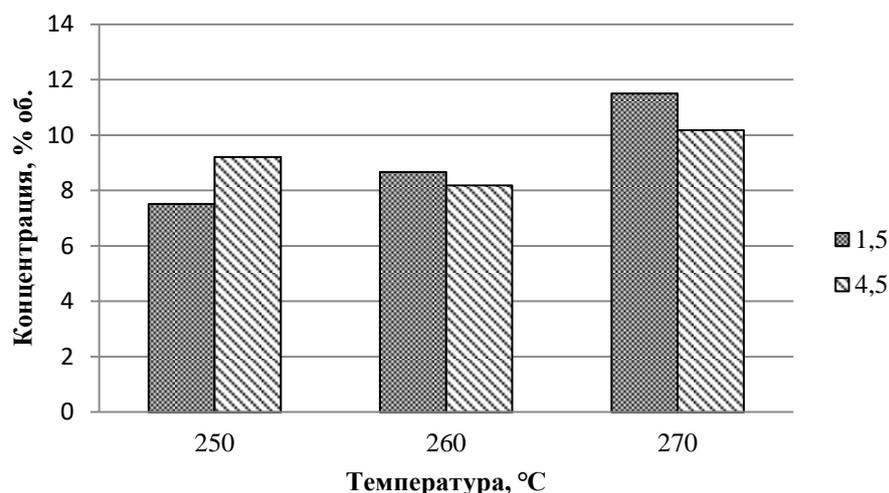


Рисунок 27 – Диаграмма изменения концентрации  $\text{CH}_4$  в газовом продукте СФТ в зависимости от температуры и времени контакта

В данном исследовании вторым критерием оценки эффективности применения технологических условий реализации СФТ являются концентрации побочных продуктов, представленные в табл. 14 и на диаграммах (рис. 26 и 27). Увеличение времени контакта приводит при прочих равных к снижению концентраций  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ . Данный эффект можно объяснить тем, что при большем времени контакта синтез-газ вступает в большее число взаимодействий, результатом которых станет образование УВ, отличного от метана. За счёт достигаемой полезной переработки сырья происходит уменьшение объёмной концентрации побочных продуктов.

Для данных условий проведения СФТ не наблюдается резкого роста образования  $\text{CO}_2$ , как это было в исследовании влияния предварительного восстановления катализатора. Увеличение концентраций с повышением температуры проведения синтеза происходит плавно, без резких скачков.

Высокое значение концентрации метана при времени контакта в 4,5 секунды и температуре  $250^\circ\text{C}$  вероятнее всего следствие ошибки в ходе хроматографического анализа: вполне вероятно, что часть отходящего  $\text{CO}$  была принята за  $\text{CH}_4$ , из-за чего также наблюдается высокая степень конверсии  $\text{CO}$  при данных условиях, выбивающаяся из общей картины данных по синтезу.

### 2.3.3. Исследование механизма синтеза Фишера-Тропша

#### квантовохимическими методами

В XXI веке имеют большое значение квантовохимические расчёты, применяемые в исследовании механизмов реакций. В настоящей работе также было выполнено исследование механизма образования продуктов ряда  $C_2$  – этана, этилена и этанола. Расчёт проводился с помощью программного пакета Gaussian методом DFT, исходя из следующих условий: температура 250°C, давление 1,5 МПа.

На основании литературных источников [1, 2, 42, 43] был предложен механизм, включающий два принципиально различных пути образования молекул продуктов. Пути А и Б (рис. 28) включают стадию взаимодействия двух поверхностных комплексов с отщеплением воды и последующим гидрированием и наращиванием цепи, причём интермедиат включает в себя гидроксильную группу. Пути В и последующие подразумевают распад первичного комплекса на два независимых интермедиата  $Fe=CH$  и  $Fe-OH$ . Таким образом, один и тот же продукт может образоваться различными путями.

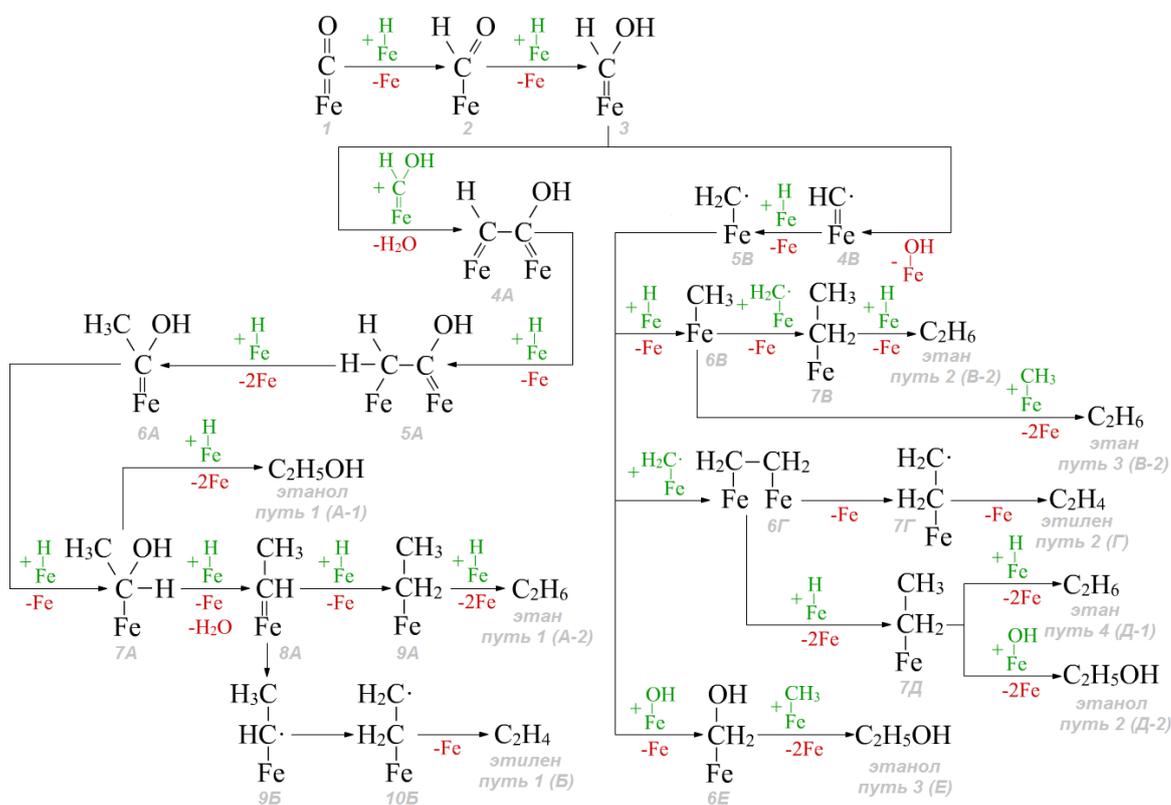


Рисунок 28 – Механизм образования  $C_2$ -продуктов

Таким образом, этан может образоваться четырьмя различными путями, этанол – тремя и этилен – двумя. Следует обратить внимание на то, что интермедиаты, обозначенные индексами 9А, 7В и 7Д (так же, как и 10Б и 7Г) – одни и те же вещества.

Далее были подсчитаны энергетические эффекты отдельных стадий.

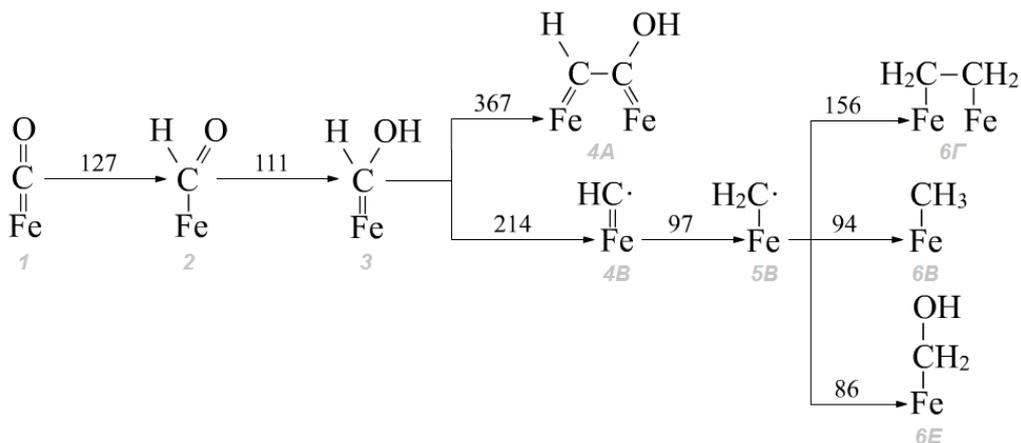


Рисунок 29 – Энергетические эффекты отдельных стадий в кДж/моль

Расчёт показал, что путь В более предпочтительный перед путём А, поскольку реакция распада первичного комплекса (214 кДж/моль) имеет меньший энергетический эффект, чем димеризация комплексов с отщеплением воды (367 кДж/моль). Собственно реакция распада первичного комплекса является лимитирующей стадией – дальнейшие стадии имеют меньшие энергетические эффекты. Из последующих взаимодействий более предпочтительными являются взаимодействия интермедиата Fe–CH<sub>2</sub> с Fe–H (94 кДж/моль) и Fe–ОН (86 кДж/моль), а димеризация с Fe–CH<sub>2</sub> (156 кДж/моль) протекает труднее.

### 3. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

#### 3.1 Предпроектный анализ

##### 3.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

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

Целевой рынок – сегменты рынка, на котором в будущем будут продаваться разработки. 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 или 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, социальная принадлежность, профессия, уровень дохода.

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

Таблица 15 – Карта сегментирования рынка

		Отрасль предприятия	
		Газодобывающие	Нефтегазодобывающие
Размер компании	Крупные	Chevron	Роснефть
	Средние	–	Сургутнефтегаз
	Мелкие	Haldor Topsoe	Русснефть

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 Диаграмма Исикавы

Диаграмма причины-следствия Исикавы – это графический метод анализа и формирования причинно-следственных связей, инструментальное средство для систематического определения причин проблемы и последующего графического представления. Область применения диаграммы: выявление причин возникновения проблемы; анализ и структурирование процессов на предприятии; оценка причинно-следственных связей.



Рисунок 30 – Диаграмма Исикавы

### 3.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения).

Таблица 16 – Оценка степени готовности проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	5	5
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	3	5
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	4
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	5	4
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	3	5
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	3
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	1	2
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	2
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	2	3
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	2	3
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	3	4
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	3	4
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	3	4

### Продолжение таблицы 16

15.	Проработан механизм реализации научного проекта	2	3
	<b>ИТОГО БАЛЛОВ</b>	40	52

Как видно из таблицы выше, итоговый балл 40 означает перспективность разработки выше среднего. Для повышения вероятности коммерциализации требуется привлечь в команду больше специалистов.

#### **3.1.4 Методы коммерциализации результатов исследования**

При коммерциализации научно-технических разработок продавец преследует вполне определенную цель, которая во многом зависит от того, куда в последующем он намерен направить полученный коммерческий эффект. При этом время продвижения товара на рынок во многом зависит от правильности выбора метода коммерциализации.

Из существующих методов одним из наиболее подходящих является торговля патентными лицензиями, поскольку данный вариант является самым простым. Разработчик может практически свободно использовать научное оборудование ТПУ и имеет возможность получить грант на исследования. Владельцем патента в таком случае будет являться вуз, и разработчик получит меньшую прибыль, однако и расходы несёт меньшие, в том числе ему не требуется платить за обслуживание патента.

Такие методы, как инжиниринг или организация собственного предприятия требуют большего количества участников в команде разработчиков. Передача ноу-хау или интеллектуальной собственности в уставной капитал предприятия также требуют большего числа участников, а также проведения необходимых трансляционных исследований.

#### **3.2 Инициация проекта**

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание

и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта.

Таблица 17 – Заинтересованные стороны проекта

<b>Заинтересованные стороны проекта</b>	<b>Ожидания заинтересованных сторон</b>
Руководитель	Результат представлен в виде научной статьи
Инженер	

Таблица 18 – Цели и результат проекта

<b>Цели проекта:</b>	Исследование активности образца катализатора
<b>Ожидаемые результаты проекта:</b>	Результат оформлен как научная статья
<b>Критерии приемки результата проекта:</b>	Статья принята к публикации
<b>Требования к результату проекта:</b>	<b>Требование:</b>
	Изучена активность образца катализатора
	Содержит данные о разных параметрах эксплуатации
	Получены конкретные значения, характеризующие активность
	Сделаны выводы о перспективности и направлении дальнейших исследований

Таблица 19 – Рабочая группа проекта

№ п/п	Участник	Роль в проекте	Функции	Трудовые затраты, час.
1	Попок Е.В., доцент ОХИ ИШПР ТПУ	Руководитель	Руководство проектом, консультирование, анализ жидких продуктов	1130
2	Жданов А.А., магистрант ОХИ ИШПР ТПУ	Исполнитель	Выполнение исследований, оформление результатов	1900

Продолжение таблицы 19

3	ООО «Чистые газы»	Субподрядчик	Поставка реагентов, инертных газов и поверочных газовых смесей	н/д
ИТОГО:				3030

Таблица 20 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
1. Бюджет проекта	2000000 рублей
1.1. Источник финансирования	Бюджет ТПУ
2. Сроки проекта:	09.2017 – 05.2019
2.1. Дата утверждения плана управления проектом	18.09.2017
2.2. Дата завершения проекта	27.05.2019
3. Прочие ограничения и допущения	Необходимо разрешение на проведение опытов, длящихся более 12 часов подряд

### 3.3 Планирование управления научно-техническим проектом

#### 3.3.1 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта.

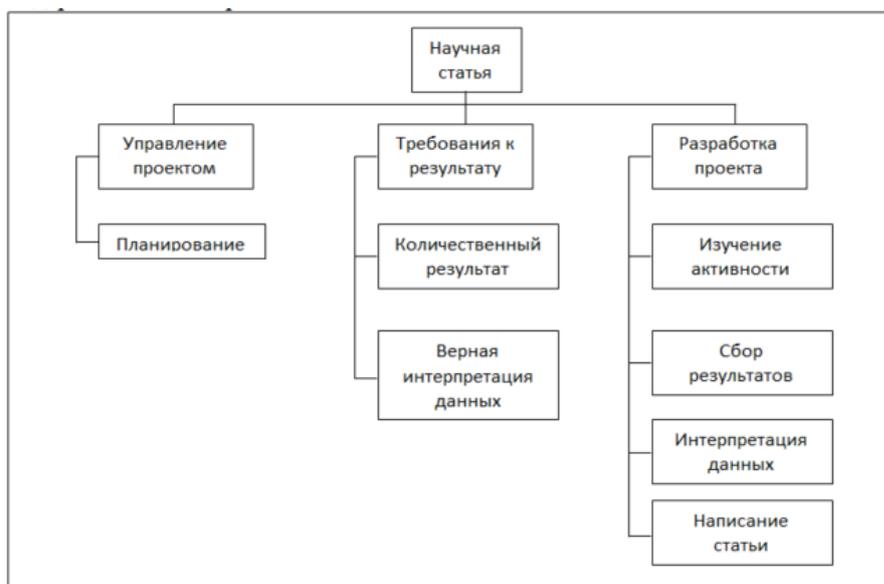


Рисунок 31 – ИСР научного проекта

### 3.3.2 Контрольные события проекта

В рамках данного раздела необходимо определить ключевые события проекта, определить их даты и результаты, которые должны быть получены по состоянию на эти даты.

Таблица 21 – Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	План проекта	09.2017	Утверждённый план
2	Промежуточный результат	12.2017	Отчёт НИР (1 семестр)
3	Промежуточный результат	05.2018	Отчёт НИР (2 семестр)
4	Промежуточный результат	12.2018	Отчёт НИР (3 семестр)
5	Итоговый результат	05.2019	Отчёт НИР (4 семестр), научная статья

### 3.3.3 План проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта.

Таблица 22 – Календарный план проекта

Код работы	Название	Длительность, дни	Начало работ	Окончание работ	Участники
1	Утверждение плана	12	1.09.2017	18.09.2017	Руководитель
2	Эксперимент	385	19.09.2017	12.04.2019	Руководитель, инженер
3	Сбор результатов	372	23.10.2017	28.04.2019	Инженер
4	Интерпретация данных	340	18.12.2017	12.05.2019	Руководитель, инженер
5	Написание статьи	45	6.03.2019	15.05.2019	Руководитель, инженер
Итого:*		417	1.09.2017	15.05.2019	

\* Не является суммой: разные работы могут выполняться в одни и те же рабочие дни.

Для иллюстрации календарного плана проекта используется столбчатая диаграмма, называемая диаграммой Ганта.

Таблица 23 – Диаграмма Ганта работ по реализации научного исследования

Код работы	Исполнитель	Т, раб.дн.	09.2017-12.2017	02.2018-05.2018	09.2018-12.2018	02.2019-05.2019
1	Р	12				
2	Р, И	385				
3	И	372				
4	Р, И	340				
5	Р, И	45				

Р – Руководитель

И – Инженер

### 3.3.4 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения. В процессе формирования бюджета планируемые затраты группируются по статьям. Таблицы ниже показывают, сколько денег затрачено на научные исследования: приведены цены сырья, оборудования, заработная плата и другие расходы.

Таблица 24 – Покупные комплектующие и сырьё

Наименование	Количество	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Баллон СО	1 шт.	32000	32000
Баллон Н <sub>2</sub>	1 шт.	1550	1550
Баллон N <sub>2</sub>	1 шт.	3000	3000
Баллон He	1 шт.	4800	4800
Баллон Ar	1 шт.	1850	1850
Всего за материалы			43200
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)			2160
Итого по статье С <sub>м</sub>			45360

Таблица 25 – Спецоборудование для научных работ

№ п/п	Наименование оборудования, количество единиц	Амортизация оборудования, руб.*
1.	Каталитическая установка «КАТАКОН», 1 шт.	$(2880000/120) \cdot 16 = 384000$
2.	Хроматограф газовый, 1 шт.	$(1107500/120) \cdot 16 = 147667$
3.	Компьютер, 1 шт.	$(26500/120) \cdot 16 = 3533$
Итого		535200

\* Из расчёта на 16 месяцев работы, срок службы 10 лет.

Таблица 26 – Расчёт заработной платы

Исполнитель	Руководитель	Инженер
Базовый оклад $Z_6$ , руб.	16832	13
Премияльный коэффициент $k_{пр}$	1,2	1,2
Коэффициент доплат $k_d$	1,1	1,1
Районный коэффициент $k_p$	1,3	1,3
Месячная заработная плата $Z_m$ , руб	$13150 \cdot (1,2+1,1) \cdot 1,3 = 50328$	$7437 \cdot (1,2+1,1) \cdot 1,3 = 22237$
Дневная заработная плата $Z_{дн}$ , руб.*	$(50328 \cdot 10,4)/417 = 1255$	$(22237 \cdot 10,4)/417 = 981$
Число рабочих дней $T_p$	417	417
Основная заработная плата, $Z_{осн}$ , руб.	$1255 \cdot 417 = 523411$	$981 \cdot 417 = 409077$
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды $k_{внеб}$	0,271	0,271
Отчисления на социальные нужды $C_{внеб}$ , руб.	$523411 \cdot 0,271 = 141844$	$409077 \cdot 0,271 = 110860$
Коэффициент накладных расходов $k_{накл}$	0,7	0,7
Накладные расходы $C_{накл}$ , руб.	$409077 \cdot 0,7 = 366388$	$409077 \cdot 0,7 = 286354$
Научные командировки, руб.	–	100000

\*  $Z_{\text{дн}} = (Z_{\text{м}} \cdot M) / F_{\text{д}}$ .  $M$  – месяцев работы без отпуска в год; при отпуске в 48 раб. дней  $M=10,4$  месяца, 6-дневная неделя;  $F_{\text{д}}$  – действительный годовой фонд рабочего времени персонала, раб. дн.

Таблица 27 – Себестоимость научного исследования

Статья расходов	Затраты, руб.
Сырьё и материалы	45360
Амортизация оборудования	535200
Заработная плата и отчисления	932488
Отчисления на социальные нужды	252704
Научные командировки	100000
Накладные расходы	652742
Итого	2518494

### 3.3.5 Матрица ответственности

Для распределения ответственности между участниками проекта формируется матрица ответственности.

Таблица 28 – Матрица ответственности

Этапы проекта	Исполнитель (инженер)	Ответственный (руководитель)
Приготовление катализатора	+	+
Подготовка реактора	+	+
Испытание образца	+	+
Обработка данных	+	-
Проверка данных	-	+
Написание статьи	+	+

### 3.3.6 Реестр рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты. Уровень

риска может быть высокий, средний или низкий в зависимости от вероятности наступления и степени влияния риска.

Таблица 29 – Реестр рисков

Риск	Потенциальное воздействие	Вероятность наступления (1-5)	Влияние риска (1-5)	Уровень риска	Способы смягчения риска	Условия наступления
Поломка	Остановка работы	2	4	Сред.	Соблюдение технологического режима	Нарушение режима
Сбой ОС		1	3	Низк.	Резервное копирование	Случайно
Примеси		1	2	Низк.	Надёжные поставщики	Некачественное сырьё

### 3.3.7 План управления контрактами и поставками

Этот план формируется в случае необходимости заключения контрактов для осуществления поставок или работ по проекту.

Таблица 30 – Требования к объектам контрактов

Объект контракта (продукт/услуга)	Требования к продукту/услуге	Требования к срокам поставки	Требования к поставщику/подрядчику
Окись углерода	Чистота 99,5 %	Не более 10 суток	Исправность баллона
Водород	Чистота 99,5 %		
Инертные газы	Чистота 99,9 %		
Поверочная газовая смесь	Чистота 99,95 %		

Таблица 20 – План закупок проекта

Закупаемые материалы/услуги	Количество, баллонов	Поставщик
Окись углерода	2	ООО «Чистые газы»
Водород	2	
Инертные газы	4	
Поверочная газовая смесь	2	

### 3.4 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его получают в ходе оценки трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum a_i b_i^a, \quad (9)$$

$$I_m^p = \sum a_i b_i^p. \quad (10)$$

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.

Таблица 32 – Сравнение характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог [44]	Аналог [45]
Стоимость сырья	0,15	5	2	2
Температура эксплуатации	0,25	4	4	5
Давление эксплуатации	0,25	3	5	4
Конверсия окиси углерода	0,1	3	4	5
Селективность по побочным продуктам	0,25	4	2	4
Итого	1	3,8	3,45	4,05

Аналог [44] – полученный осаждением кобальтово-марганцевый /катализатор, испытанный при достаточно низких температуре и давлении (240°C, 0,6 МПа); аналог [45] – промотированный катализатор на основе кобальта, испытанный в сопоставимых условиях.

Из таблицы можно сделать вывод, что данный проект по сравнению с аналогами имеет свои преимущества и недостатки, а потому эффективность можно оценить как среднюю по сравнению с аналогами.

#### **4. Социальная ответственность**

Выполнение выпускной квалификационной работы осуществлялось на лабораторной каталитической установке «Катакон». На данной установке проводились исследования каталитической активности железного катализатора Фишера-Тропша в процессе синтеза жидких углеводородов.

Объект исследования – железный катализатор, полученный методом электрического взрыва. Сырьё – синтез-газ ( $H_2:CO=2:1$ ). Цель работы – исследование активности катализатора в процессе получения жидких углеводородов из монооксида углерода и водорода.

Лабораторная установка, хроматографический комплекс и персональный компьютер расположены в лабораторном помещении Отделения химической инженерии. Рабочая зона оборудована системами отопления, водоснабжения, вентиляции воздуха, комбинированным освещением; соответствует требованиям [46, 47].

##### **4.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

При выполнении научно-исследовательской работы необходимо следовать требованиям ТК РФ. Согласно источнику [48], необходимо проводить обязательные предварительные (при поступлении на работу) и периодические медицинские осмотры (обследования) работников, занятых на тяжелых работах и на работах с вредными и (или) опасными условиями труда.

Необходимо руководствоваться источником [49], если работа предполагает использование некоторых мер предосторожности и средства индивидуальной защиты.

Во избежание несчастных случаев следует проводить обучение и проверять знания работников [50].

## 4.2. Производственная безопасность

Потенциально опасными и вредными факторами в процессе получения данных и их обработки определяются в соответствии с ГОСТ 12.0.003-2015.

Таблица 33 – Опасные и вредные факторы при проведение синтеза Фишера-Тропша

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разра ботка	Изгот овлен	Экспл уатац	
1. Газы (бензол, толуол, монооксид углерода, водород)	-	-	+	[51], [52]
2. Производственная пыль	-	+	+	
3. Микроклимат	+	+	+	[53]
4. Электромагнитное излучение	+	+	+	[54], [55]
5. Шум	-	-	+	[56]
6. Вибрация	-	-	+	[57]
7. Электробезопасность	+	+	+	[58]
8. Пожаробезопасность	+	+	+	[59]

### 4.2.1. Анализ вредных факторов

#### 4.2.1.1. Вредные вещества

Процесс на каталитической установке протекает при высоких температурах (до 400 °С) и следствием этого является то, что получаемые продукты находятся в жидком и газообразном состоянии. Это делает их более активными. Большинство ядовитых веществ попадает в организм человека через органы дыхания. Это опасно из-за большой всасывающей способности слизистой оболочки носа и дыхательной поверхности легких. Получаемые

жидкие углеводороды содержат около 20 масс. % ароматических углеводородов (бензол, толуол и т.д.). Они относятся к ядовитым (токсичным) веществам. Помимо этого в состав выделяющихся газов входят непрореагировавшие водород и монооксид углерода.

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

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

В воздухе кроме токсичных веществ содержится так называемая производственная пыль. Выделение пыли происходит при таблетировании и дроблении катализатора. Длительный контакт с производственной пылью в данном случае приводит к хроническому заболеванию легких – силикозу.

Поэтому важно знать, какая предельно допустимая концентрация этих веществ должна быть в воздухе, чтобы они не оказывали сильного влияния на организм человека. По определению, ПДК вещества в воздухе рабочей зоны – концентрация, которая при ежедневной работе без средств защиты в течении 8 часов или другой продолжительности, но не более 40 часов в неделю, в течении всего рабочего стажа не могут вызвать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья.

Таблица 34 – Предельно допустимые концентрации токсичных веществ в воздухе рабочей зоны [52]

Наименование	ПДК рабочей зоны, мг/м <sup>3</sup>	Класс опасности	Примечание
Монооксид углерода	20	2	Образует карбоксигемоглобин, надолго уменьшая поступление кислорода
Бензол	5	2	Канцероген, обладает наркотическим действием
Толуол	50	3	Более слабый канцероген, чем бензол; пары при вдыхании также оказывают наркотическое действие
Триоксид железа (пыль)	6	4	Аэрозоль преимущественно фиброгенного действия

Хранение и эксплуатация газов происходит в герметичных сосудах и аппаратах (перед каждым опытом происходит опрессовка оборудования с целью установления данного факта). Также реакторная установка оснащена сигнализирующими средствами для оповещения о разгерметизации. Объёмы газа, используемые в ходе проведения синтеза, а также производственная мощность самой установки не так велики, чтобы кратковременная разгерметизация и, соответственно, выделение исходных веществ и продуктов синтеза привели к превышению концентрации веществ из табл. 34 значений ПДК. В случае аварийной ситуации на установке предусмотрена функция немедленной блокировки и удаления оставшихся газовых продуктов.

Перед началом приготовления катализатора железная пыль обрабатывается 10% поливиниловым спиртом с целью уменьшения возможности её распространения в атмосфере лаборатории.

Средствами защиты от попадания на кожу вредных химических веществ служат резиновые перчатки, лабораторные халаты, шапочки, обувь. Для защиты дыхательных путей от действия вредных химических веществ служат специальные ватно-марлевые повязки, респираторы, противогазы. Для защиты

слизистой оболочки глаз используются специальные очки. Средством защиты от поражения вредными химическими веществами служит также точное соблюдение техники безопасности и инструкций к используемым веществам. По средствам применения выше перечисленных мер достигается, во-первых, отсутствие в рабочем пространстве вредных веществ, а во-вторых, необходимая защита в случае нештатной ситуации.

Таким образом, можно сделать вывод, что соблюдение всех норм по организации и проведению исследования, применение средств индивидуальной защиты и надлежащий контроль над оборудованием исключают возможность пагубного влияния на исследователя вредных веществ.

#### **4.2.1.2. Микроклимат**

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

Метеорологические условия рабочей среды (микроклимат) оказывают влияние на процесс теплообмена и характер работы. Микроклимат характеризуется температурой воздуха, его влажностью и скоростью движения, а также интенсивностью теплового излучения. Длительное воздействие на человека неблагоприятных метеорологических условий резко ухудшает его самочувствие, снижает производительность труда и приводит к заболеваниям. Высокая температура воздуха способствует быстрой утомляемости работающего, может привести к перегреву организма, тепловому удару или профзаболеванию. Низкая температура воздуха может вызвать местное или общее охлаждение организма, стать причиной простудного заболевания либо обморожения [53].

Влажность воздуха оказывает значительное влияние на терморегуляцию организма человека. Высокая влажность при высокой температуре воздуха способствует перегреванию организма, при низкой же температуре она

усиливает теплоотдачу с поверхности кожи, что ведет к переохлаждению организма. Низкая влажность вызывает пересыхание слизистых оболочек дыхательных органов работающего.

Оптимальные параметры микроклимата на рабочих местах соответствуют требованиям Санитарных правил и нормативов «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений» применительно к выполнению работ различных категорий в холодный и теплый период года.

В лаборатории предусмотрены следующие нормы производственной санитарии:

1) Температура в помещении:

- в холодный период (+15) – (+24)°С;
- в тёплый период (+16) – (+27) °С.

2) Влажность воздуха в помещениях:

- в холодный период – не более 75 %;
- в тёплый период – не более 55 – 75 %.

3) Скорость движения воздуха:

- в холодный период – 0,1 – 0,4 м/с;
- в теплый период – 0,1 – 0,5 м/с.

В помещении, где находится компьютер, средняя температура воздуха 22°С, относительная влажность воздуха 55 %, скорость движения воздуха – 0,1 м/с.

Ориентируясь на оптимальные и допустимые показатели микроклимата на рабочих местах [53], можно сделать вывод о том, что метеоусловия являются оптимальными, то есть обеспечивают сохранение нормального функционального и теплового состояния организма без напряжения реакции терморегуляции и создают предпосылки для высокого уровня работоспособности.

### **4.2.1.3. Повышенный уровень электромагнитных излучений**

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

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

Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах нормы допустимых уровней напряженности электрических полей зависят от времени пребывания человека в контролируемой зоне. Время допустимого пребывания в рабочей зоне составляет  $T = 50/E - 2$  часов. Работа в условиях облучения электрическим полем с напряженностью 20–25 кВ/м продолжается не более 10 минут. При напряженности не выше 5 кВ/м присутствие людей в рабочей зоне разрешается в течение 8 часов [54].

### **4.2.1.4. Повышенный уровень шума на рабочем месте**

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

несчастливого случая.

Согласно [56], предельно допустимый уровень шума составляет 80 дБ (напряженность работа и физическая нагрузка лёгкая). Входе последних измерений установлено, что уровень шума находится в пределах, обозначенных в нормативном документе, шум является широкополосным и постоянным. Все эти данные свидетельствуют о том, что уровень шума не оказывает негативного влияния на работу исследователя.

#### **4.2.1.5. Повышенный уровень вибрации**

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

Согласно [57], категория вибрации в лаборатории – 3в (общая технологическая вибрация в лабораторных и учебных помещениях), по характеру воздействия - постоянная. Согласно таблице 33 «Предельно допустимые значения и уровни производственной вибрации» ([57], стр. 15) уровни виброускорений на территории лаборатории находятся в обозначенных и допустимых пределах.

### **4.2.2. Анализ опасных факторов**

#### **4.2.2.1. Электрический ток**

Электробезопасность установки обеспечивается в любых возможных нормальных и аварийных эксплуатационных ситуациях. Источниками электрической опасности являются:

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

Все помещения лаборатории соответствуют требованиям электробезопасности при работе с электроустановками по [58].

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

Для отключения электросетей на вводах установлены рубильники или другие доступные устройства. Отключение всей сети, за исключением дежурного освещения, производится общим рубильником.

В целях предотвращения электротравматизма запрещается и, соответственно, строго соблюдается выполнение следующих норм организации рабочего пространства:

- 1) работа на неисправных электрических приборах и установках;
- 2) перегрузение электросети;
- 3) перенос и оставление без надзора включенных электроприборов;
- 4) работа вблизи открытых частей электроустановок, прикосновение к ним;
- 5) загромождение подходов к электрическим устройствам.

Обо всех обнаруженных дефектах в изоляции проводов, неисправности рубильников, штепсельных вилок, розеток, а также заземления и ограждений немедленно сообщается электрику.

В случае перерыва в подаче электроэнергии электроприборы немедленно выключаются работающим персоналом.

Категорически запрещается прикасаться к корпусу поврежденного прибора или токоведущим частям с нарушенной изоляцией и одновременно к заземленному оборудованию (другой прибор с исправным заземлением, водопроводные трубы, отопительные батареи), либо прикасаться к

поврежденному прибору, стоя на влажном полу.

При поражении электрическим током необходимо как можно быстрее освободить пострадавшего от действия электрического тока, отключив электроприбор, которого касается пострадавший. Отключение производится с помощью выключателя или рубильника.

При невозможности быстрого отключения электроприбора необходимо освободить пострадавшего от токоведущих частей деревянным или другим, не проводящим ток предметом источник поражения.

Во всех случаях поражения электрическим током необходимо вызвать врача [58].

#### **4.2.2.2. Пожаробезопасность**

Все помещения лаборатории соответствуют требованиям пожарной безопасности и имеют средства пожаротушения по [59].

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

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

Распоряжением по лаборатории из числа сотрудников назначается группа (3 – 5 человек), которая организует все противопожарные мероприятия, получив инструктаж местной пожарной команды.

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

В помещениях лаборатории и в непосредственной близости от них (в коридорах, под лестницами) запрещается хранить горючие материалы и

устанавливать предметы, загромождающие проходы и доступ к средствам пожаротушения.

Курить разрешается только в отведенном и оборудованном для этой цели месте.

Без разрешения начальника лаборатории и лица, ответственного за противопожарные мероприятия, запрещается установка лабораторных и нагревательных приборов, пуск их в эксплуатацию, переделка электропроводки.

Запрещается эксплуатация неисправных лабораторных и нагревательных приборов.

После окончания работы сотрудники лаборатории отключают электроэнергию, закрывают газовые баллоны и воду во всех помещениях.

Каждый сотрудник лаборатории, заметивший пожар, задымление или другие признаки пожара обязан:

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

Для ликвидации небольших очагов пожара на территории объекта имеются первичные средства тушения пожара – огнетушители, ящики с песком, асбестовые одеяла (кошмы) [59].

### **4.2.3. Мероприятия по снижению уровней воздействия вредных и опасных факторов на исследователя, необходимые лаборатории**

#### **4.2.3.1. Шум и вибрация**

Несмотря на уровень шума, находящийся в пределах нормативных показаний, рекомендуется в качестве дополнительной профилактики предотвращения его пагубного влияния на органы слуха выдавать

исследователям и наблюдателям средства индивидуальной защиты – наушники.

С целью уменьшения влияния вибрации на исследователя предлагаются следующие мероприятия по усовершенствованию виброзащиты, применение которых должно также устранить и дополнительные источники шумового загрязнения.

Для снижения вибраций используются вибродемпфирующие покрытия из полимерных материалов, которые невозможно использовать в качестве конструкционных материалов. Действие покрытий основано на колебании вибраций путем перевода колебательной энергии в тепловую при деформациях покрытий. Эффективное действие покрытий происходит на резонансных частотах элементов конструкций агрегатов и машин. Особый интерес представляют многослойные покрытия, состоящие из слоя вязкоупругого материала (твердой пластмассы, рубероида, битумизированного войлока) и слоя фольги, увеличивающей жесткость покрытия. Широкое распространение получили фольгоизол, стеклоизол, гидроизол.

Для повышения виброзащитных свойств резиновых прокладок (избежание деформации в горизонтальной плоскости) их изготавливают в виде ребристых или дырчатых плит либо разбивают на ряд параллельно устанавливаемых виброизоляторов.

В целях профилактики неблагоприятного воздействия вибрации работающие должны пользоваться средствами индивидуальной защиты: перчатками, рукавицами, спецобувью согласно [60] и [61].

К лечебно-профилактическим мерам защиты от производственной вибрации относятся внедрение рационального режима труда и отдыха: регламентированные перерывы, ограничение времени контакта с вибрационными машинами и др.; периодические медосмотры.

#### **4.2.3.2. Электробезопасность**

Электробезопасность обслуживающего персонала и посторонних лиц обеспечивается выполнением следующих мероприятий:

- 1) соблюдение соответствующих расстояний до токоведущих частей или

путем закрытия;

2) ограждение 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;

б) использование средств защиты и приспособлений, в том числе для защиты от воздействия электрического и магнитного полей в электроустановках, в которых их напряженность превышает допустимые нормы.

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

### **4.3. Экологическая безопасность**

Вредное воздействие установки распространяется главным образом на атмосферу. Для борьбы с загрязнением воздуха на каталитической установке используется как можно меньшее значение расхода синтез-газа, так как выброс газообразных продуктов осуществляется напрямую в атмосферу.

Воздействие на гидросферу и литосферу отсутствует, так как слив вредных веществ и выброс твердых остатков отсутствует.

### **4.4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

#### **4.4.1. Анализ возможных чрезвычайных ситуаций при работе в лаборатории**

Пожар – неконтролируемое возгорание в лаборатории. Может привести к полному уничтожению всей лаборатории. К пожару может привести воспламенение синтез-газа вследствие разгерметизации установки. Иницирующим разгерметизацию событием является взрыв.

Химический взрыв – взрыв, возникающий за счет протекания химической реакции веществ или разложения вещества. Характеризуется значительной разрушительной мощностью и поражающей способностью. Может приводить к пожару в лаборатории. К химическому взрыву может привести накопление горючих газов (в первую очередь, водорода и монооксида углерода) до взрывоопасных концентраций.

Так как установка является маломощной (её размеры и загрузка сырьём незначительны по сравнению с промышленными), взрывная сила не сможет привести к катастрофическим последствиям. Также стоит отметить, что сам реактор расположен во взрывозащищенном термошкафе, который надёжно изолирует реактор от окружающей среды, а внутренние автоматические системы будут заранее оповещать об отклонениях во время проведения исследования на установке.

Физический взрыв – взрыв, возникающий за счет быстрого разрушения емкостей или из-за быстрого выделения тепла в какой-либо точке. Обычно (но не всегда) имеет меньшую мощность, чем химический и меньшие разрушительные последствия. К физическому взрыву может привести неконтролируемое повышение давления в герметичной системе (например, при закупоривании отводных трубок высоковязкими веществами или катализаторным шламом). Также к физическому взрыву может привести механическое повреждение баллона со сжатым газом.

Как отмечалось ранее, автоматическая система управления оповещает, а в случае критического превышения показателей по давлению и температуре, инициирует остановку работы установки, что снижает к минимальному значению вероятность протекания взрыва. Также стоит отметить, что баллоны с газом, все вентили и соединения трубопроводов подвергаются регулярному осмотру перед началом работы, а остановка подвергается опрессовке, что исключается возможность взрыва вследствие физических неисправностей конструктивных элементов.

Из всего выше представленного можно сделать вывод о том, что в

случае взрыва его мощность будет незначительна для причинения тяжёлых физических увечий исследователю, угроза разрушения помещения лаборатории отсутствует, вероятный исход подобного происшествия – разгерметизация реакторного блока внутри взрывозащищенного термошкафа с некоторой вероятностью разрушения подводящих к нему элементов и возникновению пожара.

Термический ожог – воздействие на кожу сильно нагретых материалов. К термическому ожогу может привести неосторожная работа с нагревательными приборами.

#### **4.4.2. Меры по предотвращению возникновения чрезвычайных ситуаций**

В целях обеспечения надежности и безопасности работы, предусматривается ряд мероприятий, обеспечивающих безопасное ведение технологического процесса:

- 1) герметичность арматуры оборудования и трубопроводов;
- 2) автоматизированный контроль исследуемого процесса;
- 3) оснащение установки сигнализацией, реагирующей на резкое повышение или понижение давления и температуры;
- 4) продувка системы инертным газом пуском или ремонтом;
- 5) наличие подъездов для пожарной техники;
- 6) оснащение лабораторного помещения вытяжкой.

Вода – наиболее доступное средство для тушения пожаров в лаборатории. Для тушения небольших очагов пламени можно взять воду из ближайшего водопроводного крана. При необходимости подачи большого количества воды в зону очага горения пользуются внутренним пожарным водопроводом (пожарный кран). Вода применяется для тушения твердых горючих материалов – дерева, бумаги, резины, тканей, одежды, а также хорошо растворяющихся в воде горючих жидкостей – ацетона, низших спиртов, органических кислот. Эффективность тушения пожара водой

повышается при подаче ее в зону горения в виде распыленных струй. Водой нельзя тушить электрооборудование и электропроводку, находящиеся под напряжением, вещества, способные вступить с водой в химическую реакцию.

Асбестовое полотно применяют для тушения веществ и материалов, горение которых не может происходить без доступа воздуха, но только в тех случаях, когда площадь горения не велика.

Сухой песок рекомендуется применять при загорании небольших количеств ГЖ, ЛВЖ и твердых веществ, в том числе тех, которые нельзя тушить водой. В соответствии с нормами противопожарной безопасности, наличие песка обязательно в каждом лабораторном помещении. Песок хранят в ящиках, снабженных совком.

Для тушения твердых и жидких веществ, не вступающих во взаимодействие с водой, и в первую очередь – для тушения нефтепродуктов в лаборатории можно использовать воздушно-пенные огнетушители ОВП-10.

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

## Заключение

Несмотря на существующие сложности в изучении и реализации, СФТ обладает богатой историей применения, а также является активно развивающейся технологией. Действующие предприятия по производству синтетических УВ уже на равных конкурируют с предприятиями, эксплуатирующими классические технологии переработки нефти. Необходимость в дальнейшем изучении СФТ продиктована различными причинами: ужесточение экологических требований к производству и качеству нефтепродуктов, спрос на УВ на региональных рынках, а также экономические факторы, отражающиеся в ценах на продукты нефтехимии.

В первой главе данной работы, посвящённой теоретическим данным о СФТ, подробно рассмотрена история промышленного внедрения процесса, с общим описанием технологических схем ранее эксплуатировавшихся и действующих на настоящий момент предприятий, с описанием типов реакторов, применяемых на данных предприятиях. Также в тексте отражены причины актуальности СФТ, и сложности, связанные с его крупномасштабным внедрением в промышленность.

Детально изложен механизм реакций, протекающих на железном катализаторе в ходе СФТ: обозначены все стадии протекания физико-химического процесса, обозначены его особенности. В тексте работы изложены основные отличия катализаторов и перспективное направление работ в области их разработки.

Вторая глава посвящена экспериментальной части, в которой подробно рассмотрен процесс получения методом ЭВП исследуемого катализатора на основе УДП-Fe, представлена технологическая схема лабораторной установки и реактора.

В рамках данной работы осуществлялось два исследования: влияние длительного восстановления катализатора и изменения времени контакта и температуры на продукты синтеза.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1) Длительное восстановление УДП-Fe однозначно положительно влияет на результаты СФТ: при 250°C и времени контакта 0,6 секунды после восстановления катализатора степень конверсии CO и производительность по CO повышаются от 6,742 до 46,214% и от 0,218 до 0,358 г/(мл<sub>кат</sub> · ч) соответственно.

2) При температурах, превышающих 240°C, происходит значительное увеличение скорости реакции водяного газа, выражающиеся в концентрации CO<sub>2</sub> в отходящем газе.

3) Применение длительного восстановления при повышении температуры приводит к изменению селективности катализатора: после восстановления селективность к парафинам сменяется на селективность к олефинам при остающемся практически неизменным уровне изопарафинов. Также сохраняется тенденция к уменьшению концентрации ароматических углеводородов.

4) Увеличение времени контакта с 1,5 до 4,5 секунд приводит к увеличению степени конверсии CO на не восстановленном катализаторе при 250°C с 9,76 до 21,35%. Данная динамика сохраняется и при следующих двух повышениях температуры до 260°C и 270°C, однако рост степени конверсии при времени контакта в 1,5 секунды динамичнее, чем при 4,5 секундах.

5) Увеличение глубины переработки сырья позволяет достичь меньшего расхода синтез-газа на побочные продукты: концентрация CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> при 270°C при времени контакта в 1,5 секунды составили 3,915 и 11,532% об., а при времени контакта 4,5 секунды они равнялись 2,286 и 10,177% об.

6) Увеличение температуры во всех случаях приводит к повышению концентрации побочных продуктов (например, при времени контакта 1,5 секунды и повышении температуры с 250°C до 270°C концентрации CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> увеличиваются от 1,223 до 3,915% об. и от 7,522 до 11,532% об.

Исследование механизма СФТ квантовохимическими методами на основе полученных опытных данных показало, что реакция распада первичного

комплекса (энергия стадии 214 кДж/моль) более предпочтительна перед димеризацией первичных комплексов с отщеплением воды (энергия стадии 367 кДж/моль). Из дальнейших взаимодействий более предпочтительны реакции Fe-CH<sub>2</sub> с Fe-H (94 кДж/моль) и Fe-OH (86 кДж/моль) перед димеризацией Fe-CH<sub>2</sub> (156 кДж/моль).

## Список публикаций студента

1. Жданов А.А. Изучение каталитической активности ультрадисперсных порошков железа при синтезе жидких углеводородов // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета. – 2016. – Т. 2, – С. 490-491.

2. Жданов А.А. Изучение каталитической активности ультрадисперсных порошков железа в синтезе Фишера-Тропша // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сборник материалов VI Всероссийской конференции с международным участием. – 2016. – С. 113-114.

3. Жданов А. А. Ультрадисперсные порошки железа как катализаторы синтеза жидких углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина , Томск, 3-7 Апреля 2017. - Томск: ТПУ, 2017 - Т. 2 - С. 311-313.

4. Burlutskiy N.P., Jdanov A.A., Popok E.V. Study of catalytic activity of ultrafine iron powders in liquid hydrocarbons synthesis// CATALYSIS FOR RENEWABLE SOURCES: FUEL, ENERGY, CHEMICALS : Fourth International Conference (CRS-4,) Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, September 4-8, 2017, Novosibirsk, Russia, P. 197 – 198.

5. Жданов А.А. Изучение каталитической системы на основе ультрадисперсных порошков железа в синтезе жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша Н<sub>2</sub> // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 155-летию со дня рождения академика В.А. Обручева, 135-летию со дня рождения академика М.А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы, и 110-летию первого выпуска горных

инженеров в Сибири, Томск, 2-7 Апреля 2018. - Томск: ТПУ, 2018 - Т. 2 - С. 396-398.

6. Жданов А. А. Ультрадисперсный порошок железа – основа каталитической системы, применяемой в синтезе Фишера-Тропша // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых, Томск, 21-24 Мая 2018. - Томск: ТПУ, 2018 - С. 371-372.

7. Жданов А.А. Исследование катализаторов на основе ультрадисперсных порошков железа в синтезе Фишера-Тропша // Нефть и газ – 2019: тезисы докладов 73-й Международной молодёжной научной конференции, Москва, 22 – 25 Апреля 2019. –М.: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. – 2019. – Т. 3. – С. 86 – 87.

## Список литературы

1. Сторч Г. Синтез углеводов из окиси углерода и водорода: пер. с англ. / Г. Сторч, Н. Голамбик, Р. Андерсон. // Москва: Изд-во иностранной литературы. – 1954. – 516 с.
2. Химические вещества из угля. Пер. с нем. / Под ред. И.В. Калечица. — Москва: Химия, – 1980. – 614 с.
3. Stranges, A.N. (2007) A history of the Fischer-Tropsch synthesis in Germany 1926–45. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 163, 1 – 27.
4. Каримова А.Р. Процессы ХТЛ. Технологические аспекты переработки ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья на основе процесса Фишера-Тропша. Сообщение 2. Развитие промышленных технологий получения синтетических жидких топлив на основе синтеза Фишера-Тропша / А.Р. Каримова, М.Н. Рахимов, А.Р. Давлетшин, Э.Г. Теляшев // Башкирский химический журнал. – 2017. – Том 24. – № 3. – С. 64 – 76.
5. Asinger F. *Paraffins chemistry and technology.*– Oxford: Pergamon Press, 1968.– 896 p.
6. *The Making of Apartheid, 1948-1961: Conflict and Compromise*, (Oxford, Clarendon Press, 1991 & 1997), 297 pages.
7. Davis B.H., Occelli M.L. *Advances in FischerTropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis.* – Boca Raton, USA: CRC Press. – 2009. – 424 p.
8. Крылова А.Ю. Катализаторы синтеза Фишера-Тропша – ядро стратегии получения синтетических жидких углеводородов / А.Ю. Крылова // Кинетика и катализ. – 2014. – №6. – С. 790 – 795.
9. Хасин А.А. Обзор технологий получения СЖТ, разработанных компаниями Shell и Sasol // Газохимия. – 2008. – №4 (3). – С. 38 – 48.
10. Мировой нефтяной комплекс [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: https://poznayka.org/s25997t1.html](https://poznayka.org/s25997t1.html).

11. Михайловский А.А., Терентьева Н.А. Получение синтетических углеводородов из природного газа по технологии GTL // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – №23. – С. 31 – 36.
12. S.T. Sie, M.M.G. Senden, H.M.H. van Wechem. Conversion of natural gas to transportation fuels via the shell middle distillate synthesis process (SMDS) // Catal. Today. – 1991. – Vol. 8(3). – P. 371 – 394.
13. Власов А.И. Опыт разработки новых технологий использования углеводородного газа на месторождениях ПАО «Газпром нефть» / А.И. Власов, В.Д. Федоренко, В.О. Яковлев, В.В. Калинин, Д.В. Самофалов // Газовая промышленность. – №1. – 2018. С. 66 – 76.
14. Разманова С.В., Мачула И.А. Анализ конкурентных преимуществ производства синтетических жидких топлив: мировой опыт и отечественная практика // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2015. – Т.10. – №4. – 37 с.
15. В. Ф. Третьяков, А. М. Илолов, А. Д. Будняк, Н. А. Французова, А. В. Рагуткин, А. А. Латышков, С. И. Никоноров Производство углеводородных топлив на основе альтернативного ненефтяного сырья // НефтеГазоХимия. – 2017. – №3. – С. 35 – 40.
16. Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Земляков Н.Д., Бакун В.Г., Савостьянов А.П. Переработка углей и природных органических веществ в синтетические углеводороды. Часть 2. Получение синтетических углеводородов по методу Фишера - Тропша в реакторах различного типа // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2012. – №5. – С. 106 – 111.
17. Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Земляков Н.Д., Бакун В.Г., Савостьянов А.П. Переработка углей и природных органических веществ в синтетические углеводороды. Часть 1. Принцип создания энерготехнологического модуля // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2012. – №4. – С. 104 – 109.

18. Крылова А.Ю. Продукты синтеза Фишера-Тропша // Химия твёрдого топлива. – №1. – 2014. – С. 23 – 36.
19. Миргоязов И.И. Современные методы получения синтез-газа и процесс Фишера Тропша / И.И. Миргоязов, А.И. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – №9. – С. 258 – 261.
20. Лapidус А.Л. Механизм синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> на кобальтовых катализаторах (обзор) // Химия твёрдого топлива. – №6. – 2013. – С. 5 – 18.
21. Rabo J.A., Risch A.P., Postma M.L. // J. Catal. 1978. V. 53. P. 295.
22. Крюков Ю.Б., Башкиров А.Н., Либеров Л.Г. и др. // Кинетика и катализ. 1961. Т. 11. № 5. С. 780.
23. Ершов Д.С. Килиманов К.А. Катализаторы синтеза Фишера-Тропша // Роль технических наук в развитии общества. – 2017. – С. 200 – 204.
24. Алхимов С.А., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н. Гибридные металл-цеолитные катализаторы синтеза Фишера-Тропша для получения фракции углеводородов C<sub>5</sub> – C<sub>8</sub> // Катализ в промышленности. – 2013. – №4. С. 31 – 41.
25. Yao M., Yao N., Liu B. et al. Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio on the activities of CoRu/ZSM-5 Fischer-Tropsch synthesis catalysts // Catal. Sci. Technol. 2015. Vol. 5. P. 2821 – 2828.
26. Cheng K., Zhang L., Kang J. et al. Selective Transformation of Syngas into Gasoline-Range Hydrocarbons over Mesoporous H-ZSM-5-Supported Cobalt Nanoparticles // Chemistry - A European Journal. 2015. Vol. 21. P. 1928 – 1937.
27. Peng X., Cheng K., Kang J. et al. Impact of Hydrogenolysis on the Selectivity of the Fischer – Tropsch Synthesis: Diesel Fuel Production over Mesoporous Zeolite-Y Supported Cobalt Nanoparticles // Angewandte Chemie. 2015. Vol. 127. P. 4636 – 4639.
28. Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Роль цеолита в синтезе Фишера – Тропша на кобальт-цеолитных катализаторах // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 11. С. 1176 – 1189.

29. Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Земляков Н.Д., Бакун В.Г., Савостьянов А.П. Переработка углей и природных органических веществ в синтетические углеводороды. Часть 5. Композитный катализатор для получения моторных топлив из СО и Н<sub>2</sub> по методу Фишера-Тропша // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2016. – №3. – С. 92 – 99.

30. Л.И. Синева, В.З. Мордкович, С.А. Свидерский, В.С. Ермолаев, Я.В. Михайлова, И.Г. Соломоник. Катализатор для синтеза Фишера-Тропша и способ его получения // Патент РФ № 2325226. – 2013.

31. И.Г. Соломоник, Л.И. Синева, Э.Б. Митберг, В.З. Мордкович, В.С. Ермолаев. Катализатор синтеза Фишера-Тропша и способ получения углеводородов на этом катализаторе // Патент РФ № 2422202. – 2014.

32. И.Я. Хайзер, М.Дж. Жанс ван Вуурен, Р. Беккер, Р. Котзе. Способ активации катализатора синтеза Фишера-Тропша // Патент РФ № 2450044. – 2014.

33. Л. Гон, Ю. Ши, С. Ву, Ц. Линь, Й. Ли, Х. Ван, Й. Бу. Способ и устройство для проведения синтеза Фишера-Тропша // Патент РФ № 2562770. – 2015.

34. Й. Менцель. Способ осуществления синтеза Фишера-Тропша // Патент РФ № 2503706. – 2013.

35. Х. ван Ренсбург. Способ получения катализатора синтеза Фишера-Тропша // Патент РФ № 2629940. – 2015.

36. И.О. Геращенко. Способ получения продукта синтеза Фишера-Тропша // Патент РФ № 2464296. – 2016.

37. И.В. Деревич, Л.И. Синева, Э.Б. Митберг, В.З. Мордкович, В.С. Ермолаев, И.Г. Соломоник. Способ получения синтетических жидких углеводородов и реактор для проведения синтеза Фишера-Тропша // Патент РФ № 2440400. – 2016.

38. Ц. Цзинь, Я. Чжан, К. Сун, П. Куай, И. Чэнь. Способ синтеза Фишера-Тропша и способ применения отработанных газов // Патент РФ № 2594723. – 2016.

39. М.Дж. Бауэ. Установка и способ каталитического синтеза Фишера-Тропша // Патент РФ № 2375406. – 2015.

40. Левашова А.И., Дубинина В.И., Юрьев Е.М. Электровзрывные порошки на основе железа как катализаторы синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> // Фундаментальные исследования. – 2013. – №8-3. – С. 645 – 649.

41. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва // Журнал Известия Вузов «Физика». – 1994. – № 4, Издание Томского госуниверситета. – С. 114 – 136.

42. M. Ojeda, R. Nabar, A.U. Nilekar, A. Ishikawa, M. Mavrikakis, E. Iglesia. CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis // Journal of Catalysis. – 2010. – № 272. – P. 287–297.

43. N. Moazami, M.L. Wyszynski, K. Rahbar, A. Tsolakis, H. Mahmoudi. A comprehensive study of kinetics mechanism of Fischer-Tropsch synthesis over cobalt-based catalyst // Chemical Engineering Science. – 2017. – № 171. – P. 32–60.

44. S. Iqbal, T.E. Davies, D.J. Morgan, K. Karim, J.S. Hayward, J.K. Bartley, S.H. Taylor, G.J. Hutchings. Fischer Tropsch synthesis using cobalt based carbon catalysts // Catalysis Today. – 2016. – № 275. – P. 35–39.

45. A.P. Steynberg, S.R. Deshmukh, H.J. Robota. Fischer-Tropsch catalyst deactivation in commercial microchannel reactor operation // Catalysis Today. – 2018. – № 299. – P. 10–13.

46. Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ «О специальной оценке условий труда» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_156555](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_156555).

47. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы: санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03: утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской

Федерации 13 июня 2003 г. № 118 г. Москва [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.rosteplo.ru/Npb\\_files/npb\\_shablon.php?id=707](http://www.rosteplo.ru/Npb_files/npb_shablon.php?id=707).

48. Приказ Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации от 12 апреля 2011 г. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rg.ru/2011/10/28/medosmotr-dok.html>

49. Технический регламент от 24 декабря 2009 г. О безопасности средств индивидуальной защиты [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.rg.ru/2010/03/30/tehreg-site-dok.html>

50. ГОСТ 12.0.004-2015. Организация обучения безопасности труда. 01.07.1991.– М.: Стандартиформ, – 2010. – 16 с.

51. ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

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

53. СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.

54. СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96. Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона (ЭМИ РЧ). Санитарные правила и нормы.

55. СанПиН 2.2.2.542-96 Гигиенические требования к видеодисплейным терминалам, персональным электронно-вычислительным машинам и организации работ.

56. ГОСТ 12.1.003–2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.

57. СанПиН 2.2.4.3359-16. Шум. Вибрация. Инфразвук. Ультразвук.

58. ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

59. 22.07.2013 г. №123 – ФЗ. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности

60. ГОСТ 12.4.010-75 "Средства индивидуальной защиты рук от вибрации. Общие технические требования".

61. ГОСТ 12.4.024-76 "Обувь специальная виброзащитная".

62. G. Henrici-Olivé, S. Olivé. Die Fischer-Tropsch-Synthese: Molekulargewichtsverteilung der Primärprodukte und Reaktionsmechanismus // *Angewandte Chemie*. – 1976. – Vol. 88. – Is. 5. – S. 144 – 150.
63. Wolfgang A. Herrmann. Metallorganische Aspekte der Fischer-Tropsch-Synthese // *Angewandte Chemie*. – 1982. – Vol. 94. – Is. 2. – S. 118 – 131.
64. L. König, J. Gaube. Fischer-Tropsch-Synthese. Neuere Untersuchungen und Entwicklungen // *Chemie Ingenieur Technik*. – 1983. – Vol. 55. – Is. 1. – S. 14 – 22.
65. R. Güttel, U. Kunz, T. Turek. Reaktoren für die Fischer-Tropsch-Synthese // *Chemie Ingenieur Technik*. – 2007. – Vol. 79. – Is. 5. – S. 531 – 543.
66. R.B. Anderson, L.J.E. Hofer, H.H. Storch. Der Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese // *Chemie Ingenieur Technik*. – 1958. – Vol. 30. – Is. 9. – S. 560 – 566.

## Приложение А

### Раздел (1)

#### Untersuchung des Mechanismus der Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas auf der Oberfläche eines feinteiligen Eisenkatalysators

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2KM71	Жданов Алексей Андреевич		

Консультант школы отделения (НОЦ) ИШПР, ОХИ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Попок Евгений Владимирович	к.т.н.		

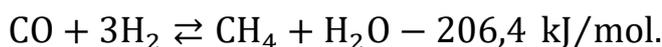
Консультант – лингвист отделения (НОЦ) ШПИБ, ОИЯ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Щеголихина Юлия Викторовна	канд.фил.н.		

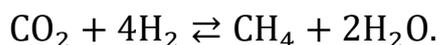
## 1. Literaturübersicht

### 1.1. Historischer Auskunft

Die Geschichte der Fischer-Tropsch-Synthese wird seit 1902 gezählt, als die französischen Chemiker Paul Sabatier und Jean Baptiste Sanderan eine Methanierungsreaktion entdeckten - den Vorgang der heterogenen Kohlenmonoxid-Hydrierung zu Methan, der an regenerierten Nickelkatalysatoren im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C stattgefunden hat [2]:



Wissenschaftler haben auch beobachtet, dass diese Reaktion auftreten kann, wenn anstelle von Kohlenmonoxid und Wasserstoff als Reagenz ein Gemisch aus Kohlendioxid und Wasserstoff genommen wurde [2]:



Es wird auch darauf hingewiesen, dass diese Reaktionen am regenerierten Kobaltkatalysator im engeren Temperaturbereich von 270 bis 300°C ablaufen [2].

Die Methanisierungsreaktion in der Fischer-Tropsch-Synthese wird als sekundär angesehen (teils, weil eine der Hauptmethoden der Synthesegasherstellung die Dampfkonzersion von Erdgas ist), und deswegen der nächste Schritt war die Entdeckung des russischen Industriechemikers Jefim Ivanovich Orlov. Im Jahr 1908 fand er heraus, dass ein Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel-Palladium-Katalysatoren reagiert, und Ethylen bei einer Temperatur von 95-100°C und Atmosphärendruck bildet [62]. E.I. Orlov war der erste, der experimentell bewies, dass es möglich ist, Kohlenwasserstoffe höher als Methan aus Synthesegas herzustellen.

1913 war Jahr des technologischen Durchbruchs in der Geschichte der Fischer-Tropsch-Synthese. Genau in diesem Jahr wurde der erste industrielle Prozess der katalytischen Umwandlung des Synthesegases durchgeführt. In der badischen Anilin und Sodafabrik (BASF) wurde die Reaktion von Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Trägerkatalysators, bestehenden aus mit Alkalien aktivierten Osmium und Kobaltoxid, durchgeführt. Asbest agierte dabei als Träger. Es

stellte sich heraus, dass das flüssige Produkt der BASF-Synthese sehr vielfältig in der Zusammensetzung ist. So enthielten die erhaltenen Flüssigkeiten Aldehyde, Ketone, Alkohole und Fettsäuren sowie unbedeutende Mengen an sowohl ungesättigten als auch gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen [63].

Die Bedeutung der Erfahrung der badischen Fabrik kann kaum überschätzt werden. Die Synthese war so erfolgreich, dass das Unternehmen den Prozess in diesem Bereich weiterentwickelte. Die folgenden Arbeiten erzielten signifikante Ergebnisse (schließlich wurden sie als Grundlage für die industrielle Methanolproduktion verwendet).

Im Jahr 1922 [62] entwickelten die deutschen Chemiker Franz Fischer und Hans Tropsch einen Synthol-Verfahren. Ein dafür verwendeten Rohrreaktor mit elektrischer Heizung (die Reaktion fand bei Temperaturen von 400 bis 450°C und Drücken von 10,1 bis 15,2 MPa statt) wurde mit dem Eisenspänenkatalysator (mit Alkali imprägniert) geladenen, auf welchem aus dem Kohlenmonoxid und Wasserstoff hat sich eine ölige Flüssigkeit gebildet. Von Wissenschaftler "Synthol" genannt, das Produkt der Reaktion war schließlich namensgebend für den Herstellungsprozess. Ein charakteristisches Merkmal des Produkts ist seine Zusammensetzung geworden. Überwiegend bestand das Produkt aus sauerstoffhaltigen Verbindungen: Carbonsäuren und Esters, Alkoholen, Aldehyden und Ketonen, sowie Kohlenwasserstoffen in geringen Mengen [62].

Trotz der Bedeutung der Entdeckung der Mitarbeiter von Ruhrchemie konnte die Produktqualität nicht als akzeptabel angesehen werden. In den 20er Jahren des 20. Jahrhunderts verfügte Deutschland reiches Kohlevorkommen, jedoch litt unter einen akuten Ölmangel. Man brauchte einen Ersatz für Erdölbrennstoffen. Großes Kohlevorkommen im Ruhrgebiet und das entwickelte Kohleverflüssigung Verfahren waren der ideale Kandidat für den Ersatz herkömmlicher Kraftstoffe. Die Untersuchung des Verfahrens zielte auf eine signifikante Verringerung des Verhältnisses von sauerstoffhaltigen Produkten / Kohlenwasserstoffen ab.

Im weiteren Verlauf stellten Fischer und Tropsch außerdem fest, dass auf dem "Synthol"-Katalysator bei Drücken um ca. 0,7 MPa eine Mischung sich bildet,

bestehend hauptsächlich aus paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen, während der Gehalt an sauerstoffhaltigen Produkten geringfügig ist [63]. Das heißt, die Hauptaufgabe, der Anteil von Oxygenaten zu reduzieren, die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen zu erhöhen, wurde erfolgreich gelöst. Systematische Forschung auf diesem Gebiet führte schließlich zur Entwicklung der Fischer-Tropsch-Synthese - direkte Synthese des Kohlenwasserstoffs aus einer Mischung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff (an Eisenkatalysatoren [63]).

Die Forscher haben folgendes Merkmal des Prozesses festgestellt, dass die Katalysatorproduktivität eigentlich niedrig war, daher wurden weitere Studien zum Thema Katalysatoraktivität durchgeführt [62]. 1936 entwickelte Fischer zusammen mit Pichler einen hochaktiven Kobaltkatalysator für die Synthese bei einem mittleren Druck (ca. 1,2 MPa) (Zusammensetzung in Gewichtsteilen: Diatomeenerde (Kieselgur) : Kobalt: Magnesiumoxid: Thoriumdioxid = 200: 100: 8: 5) [62]. Es wurde ebenfalls eine andere Variante des Kobaltkatalysators vorgestellt, der durch Zersetzung von Nitraten (Co : Cu : Th = 9 : 2 : 1) [62] hergestellt wurde. Dabei muss man erwähnen, dass das Thorium heutzutage nicht mehr eingesetzt wird. Die angestrebten Produkte dieses Katalysators waren Kogasin I (37,6 Gew .-%), Kogasin II (17,5 Gew .-%), festes Paraffin (1,6 Gew .-%), die Nebenprodukte - Methan (27,4 Gew .-%) und die Fraktion (16,8 Gew .-%) [62]. Die folgenden Produktausbeuten, sowie die Verwendung der Kogasine I und II als Kraftstoffe - Benzin und Diesel - ermöglichten die Verwendung dieses oder eines ähnlichen Katalysators bei der kommerziellen Herstellung von Kraftstoffen nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren in den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts Jahrhundert.

Als Deutschland in den vierziger Jahren von den Ölquellen abgeschnitten war, nutzte die die Fischer-Tropsch-Synthese für die industrielle Produktion von Kraftstoffen und Ölen. Ihren Höchststand in Deutschland erreichte die Technologie zu Beginn des Jahres 1944, als die Produktion maximal war - etwa 600.000 Tonnen pro Jahr. Kriegsbedingt ging die Herstellung von FT-Produkten bis Mitte 1945 jedoch um zehnfaches zurück [63]. Derzeit gibt es in Deutschland keine Fischer-Tropsch-Syntheseanlage in Betrieb.

Nach dem Krieg wurden ein Teil der Fabriken für die Produktion von FT-Kraftstoffen als Kriegsschädigung in die UdSSR verlegt. Sie befanden sich in Novochemkassk (Region Rostow), Salavat (Republik Baschkortostan) und Angarsk (Region Irkutsk). Aufgrund der Tatsache, dass Erdölkraftstoff günstiger als FT-Kraftstoff ist, sind heute alle drei wegen Unrentabilität geschlossen [64].

Das Interesse an GTL-Technologien (Gas-to-Liquid) ist jedoch nicht verblasst, und weitere Studien zielten darauf ab, die neue Varianten des Ruhrchemie-Prozesses zu entwickeln. Unter anderem entwickelten Kölbl und Engelhardt verschiedene Syntheseverfahren um Kohlenwasserstoffe aus Kohlenmonoxid und Wasserdampf zu gewinnen, in denen man ein Hochofendichtgas mit hohem Kohlenmonoxidgehalt verwenden konnte. Eine grundlegend neue Methode in der Fischer-Tropsch-Synthese war die 1952 durchgeführte Synthese in flüssiger Phase auf einer Demonstrationsanlage [64].

In den USA wurde die Fischer-Tropsch-Synthese in einem Wirbelschichtkatalysator entwickelt. Die Arbeiten wurden fünf Jahre lang geführt, beginnend im Jahr 1943, wurde 1948 im Bundesstaat Texas eine Anlage mit einer Kapazität von 365.000 Tonnen Kohlenwasserstoffen pro Jahr gebaut, die jedoch 1953 aus technischen Gründen eingestellt wurde [64].

Noch eine amerikanische Firma Kellogg, 1955 hat in Südafrika weitere FT-Anlage in Betrieb genommen, die Synthese im Strom des aufgewirbelten staubförmigen Katalysators durchführte. Die Anlagenkapazität betrug rund 260.000 Tonnen pro Jahr [64].

Eine erneute Interesse an der Fischer-Tropsch-Synthese fand 1973 aufgrund des starken Ölpreisanstiegs statt. In der Zeit stand einen neuen Entwicklungsvektor für das Verfahren fest: Aus wirtschaftlichen Gründen lag die größere Interesse nicht mehr an der Herstellung von Kraftstoff, sondern an einzelnen Fraktionen für die petrochemische Industrie. Dies wird am besten durch die folgenden Fraktionen veranschaulicht:  $C_2 - C_4$  Alkene für die Polymerherstellung,  $C_5 - C_8$  Alkene für die Oxosynthese,  $C_9 - C_{14}$  Alkene für die Alkylbenzolproduktion,  $C_{15} - C_{20}$  Paraffine oder Alkene für die Herstellung von Tensiden [64].

Heutzutage setzt nur Südafrika die vollständige Fischer-Tropsch-Synthese von Kohlenwasserstoffen fort. Die Faktoren, die zur Entwicklung der Fischer-Tropsch-Synthese in Südafrika beigetragen haben, sind die gleichen wie in Deutschland in den 1930-40er Jahren: ein langes Verbot von Ölimporten, die große Entfernung von den Quellen und die eigenen Vorräte von billiger Kohle. Die erste Anlage in Sasolburg wurde 1955 in Betrieb genommen. Dort stellte man flüssiger Brennstoff aus vor Ort geförderte Steinkohle her. Danach kamen zwei weitere Anlagen (Sasol-2 und Sasol-3). Nach den Daten von 2004 erreichte die Produktion von Kohlenwasserstoffen 6 Millionen Tonnen jährlich [64]. Obwohl das Embargo für Ölimporte, wegen der Politik der Rassensegregation in Südafrika (von 1948 bis 1994) aufgehoben wurde, und die Arbeit der Sasol-Werke unrentabel ist, die Herstellung von Fischer-Tropsch-Syntheseprodukten in Südafrika läuft immer noch weiter. Der Prozess ist eine nationale Erbe und wird vom Staat subventioniert.

Im XXI Jahrhundert das Interesse an GTL-Prozessen ist immer noch präsent. Man forscht aktiv daran in Russland, den USA, China, den Ländern der Europäischen Union und den Öl -staaten des Nahen Ostens. Eine lange Untersuchung der katalytischen Aktivität von Metallen ermöglichte die Trennung der Fischer-Tropsch-Synthese in mehrere wichtige unabhängige Zweige. So werden zur Synthese von Paraffinen hauptsächlich Kobalt- und Rutheniumkatalysatoren verwendet, die Kobalt-Nickel-Katalysatoren für höhere Kohlenwasserstoffe, die Eisenkatalysatoren für Gemische aus höheren Kohlenwasserstoffen und Oxygenaten, sowie höhere Alkohole (Eisen-Chrom oder Zink-Chrom).

Die Dringlichkeit wird nicht nur durch die Erschöpfung der Ölreserven verursacht, sondern auch die Entwicklung von Computertechnologien ermöglicht die Verwendung mathematischer Modellierungsmethoden, um den Mechanismus des Prozesses zu ermitteln.

## **1.2. Die weltweite industrielle Praxis**

Die ersten industriellen Fischer-Tropsch-Synthesenanlagen wurden 1936 in Betrieb genommen. Damals verwendete Apparaten waren Plattenreaktoren. Die

Reaktorhülle bestand aus Stahlblech und hatte die Form eines Parallelepipedes. Im Inneren des Reaktors befand sich ein Paket aus zwei Millimeter starken Stahlblechen, die vertikal und parallel mit einem Abstand von sieben Millimetern voneinander angeordnet waren. Die Zwischenräume wurden mit Katalysatorpellets befüllt (Gesamtvolumen  $10 \text{ m}^3$ ). Die Bleche haben die Wärme von der Reaktion zur horizontalen Rohren geleitet, durch welche das Kühlwasser zirkulierte. Die Reaktorabmaßen: Höhe 2,5 m, Länge 5m, Breite 1,5 m[65].

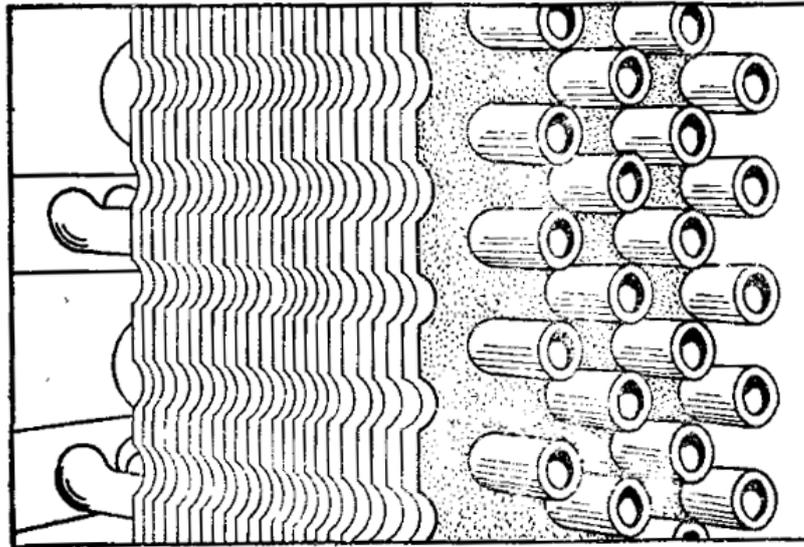


Abbildung 1 – Plattenreaktor[65]

Die Plattenreaktoren hatten viele Nachteile, die im realen Betrieb fest gestellt wurden. Dennoch eine sorgfältige Analyse der Schwachstellen solcher Anlagen ermöglichte die Entwicklung eines industrietauglichen Reaktors. Darunter war es schwierig, einen Plattenreaktor gleichmäßig mit dem Katalysator zu befüllen. Und es war noch schwieriger, ihn daraus zu entfernen, weil während des Betriebs die Körner aufgrund von Verkokung und Ablagerung der schwerer Syntheseprodukten zusammen klebten. Die Wärmeableitung war nicht weniger problematisch - der Katalysator wurde aufgrund lokale Überhitzung ständig beschädigt.

Die beste Wärmeableitung wurde in einem Reaktor erzielt, der als "Rohr-in-Rohrleitung" genannt wurde [65]. Es bestand aus zwei konzentrisch angeordneten Rohren mit Durchmessern von  $21 \times 24$  und  $44 \times 48$  mm und einer Länge von 4,5m. Kühlwasser wurde unter Druck in das Innenrohr eingeleitet und der Katalysator befand sich in den Raum zwischen den Rohren. Ein derartiger Reaktor hatte im

Vergleich zum Plattenreaktor eine wesentlich effizientere Wärmeübertragung.

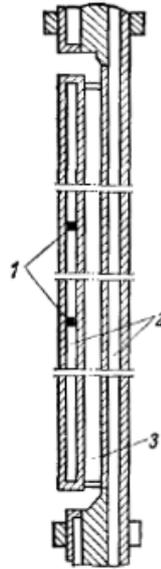


Abbildung 2 - Ein Reaktorelement "Rohr-in-Rohr": 1 – Klemmen; 2 – Katalysatorraum; 3 – Kühlwasserleitung [65]

1952 Firma Kullmann begann mit der Entwicklung einer Hochleistungsanlage für FT-Synthese. Firma Sasol realisierte das Projekt 1954. Statt eines "Rohre-in-Rohr"-Einheit wurde ein Rohrbündelreaktor verwendet, bestehend aus 1.250 glatten Rohren mit einer Länge von 10 m und einem Innendurchmesser von 32 mm. Der Reaktor fasste zehn Kubikmeter Katalysator und wurde mit Wasser unter Druck gekühlt.

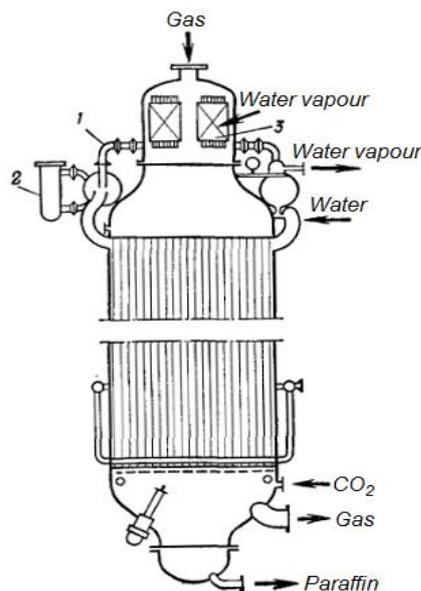


Abbildung 3 - Hochleistungsrohrbündelreaktor für die FT-Synthese: 1 – Kondensat auslassrohr; 2 – Wasserzufuhrregler; 3 – Gaserhitzer [65]

Die Effizienz der Anwendung von dem Reaktortyp ist aus der Vergleichstabelle der Parameter ersichtlich.

Tabelle 35 – Vergleich industrieller Fischer-Tropsch-Synthesereaktoren [65]

Reaktortyp	Plattenreaktor	"Rohr-in-Rohr"	Rohrbündelreaktor
Dicke des Katalysatorbettes, mm	7	10	46
Katalysatorbetthöhe, mm	2500	4550	12000
Betriebsdruck, MPa	0,03	0,7-1,2	2-3
Betriebstemperatur, °C	180-195	180-215	220-260
Kühlfläche, m <sup>2</sup> x m <sup>3</sup> der umgewandelten CO + H <sub>2</sub> -Mischung	4000	3500	230
Quellgasbelastung,	70-100	100-110	500-700
Leistung des einstufigen Prozesses nach Kohlenwasserstoff <sub>≥C<sub>2</sub></sub> , kg/(m <sup>3</sup> <sub>kat</sub> ·Tag)	190	210	1250

Der BASF-Reaktor ist prinzipiell anders geworden, entwickelt zwischen 1935 und 1943. Im Vergleich zum Vorigen unterschied es sich durch das Fehlen von Kühlelementen - die Prozesswärme wurde mittels eines zirkulierenden kalten Gases abgeführt.

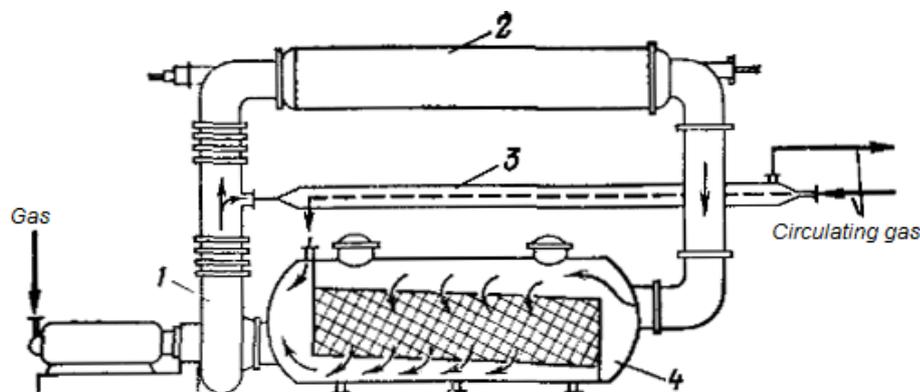


Abbildung 4 - BASF-Reaktor: 1 – Kompressor mit Elektromotor; 2 – Kühler mit elektrischer Heizung; 3 – Kühler; 4 – Reaktor [65]

Die Temperaturdifferenz in einem solchen Reaktor (am Gaseintritt und am Gasaustritt) überschritt nicht mal zehn Grad. Die Anlagenkapazität erreichte 2/3 der spezifischen Syntheseleistung des Sasol-Rohrbündelreaktor. Trotz der großen Menge an zirkulierendem Kühlgas (100 Volumen pro 1 Frischgasvolumen), das Aufbauprinzip konnte die lokale Überhitzung des Katalysators nicht vermeiden, und diese Anlage wurde nicht in der Industrie realisiert [65].

Dieses Projekt wurde darauffolgend verbessert. Anstatt nur einen einheitlichen Reaktorraum zu verwenden, enthielt die Anlage einen Katalysatorraum, der in mehrere Ebenen oder Regale unterteilt war, und kaltes zirkulierendes Gas wurde separat zu jedes Regal zugeführt. Dieses Projekt wurde von BASF ebenfalls nicht industriell umgesetzt.

Die Idee ist jedoch nicht gestorben: Nach 1945 konnte die Firma Lurgi das Projekt weiterentwickeln und einen erfolgreich funktionierenden Regalenreaktor erschaffen. In dem das Kreislaufgas nach der Synthese wurde durch Beimischung einen kalten Rücklaufgas abgekühlt, und somit kann die Menge an heißem Kreislaufgas um einen Wert reduziert werden, der proportional zu der Anzahl der Ebenen ist, sprich Synthesestufen.

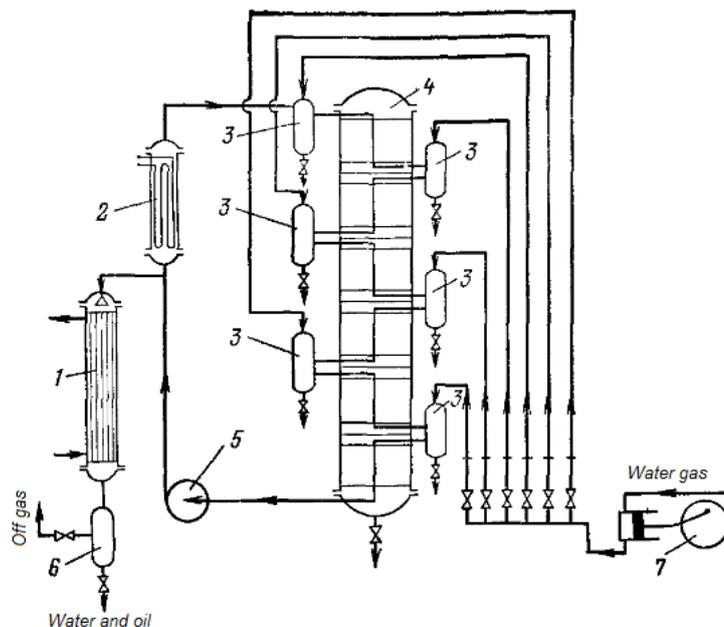


Abbildung 5 – Lurgi-Regalenreaktor: 1 – Kondensator, 2 – Elektroheizung, 3 – Mischer, 4 – Reaktor mit sechs Ebenen 5 – Kompressor des heißen Kreislaufgases; 6 – Sammler; 7 – Primärgaskompressor [2]

Die Leistung der Lurgi-Anlage erreichte 1/3 der spezifischen Syntheseleistung des Sasol-Rohrbündelreaktors. Das Problem kann man umgehen: durch die Reihenkombination der Katalysatorebenen ist es möglich, einen Regalenreaktor mit unbegrenztem Maßstab zu schaffen. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die Synthesetemperatur von Ebene zu Ebene erhöht werden kann, um die Abnahme der Reaktionsrate aufgrund von Gasverarmung an Reagenz zu kompensieren und damit die Umwandlungsrate zu erhöhen [2].

Auch in der Welt wurde die Entwicklung der Synthese in einer nicht stationären Katalysatorschicht durchgeführt. Diese Variante wurde seit 1938 angewandt, da die Festbettkatalysatorsynthese einige erhebliche Nachteile hatte. Erstens ist es eine unzureichende Wärmeableitung und ungleichmäßige Gasbelastung des Katalysators, was zu lokalen Überhitzungen und Verstopfungen des Katalysators mit schweren Produkten führte. Zweitens hatte der Reaktor eine kleine Leistung, hatte zudem einen hohen Metallbedarf bei Herstellung (aufgrund der Verwendung sperriger Kühlschränke) und hatte ein erschwertes Laden und Entladen eines Katalysators, der luftempfindlich ist. Drittens war die Flexibilität der Synthese, die Änderungen in der Zusammensetzung der resultierenden Produkte ist begrenzt.

Die ersten Versuche, diese Mängel zu beseitigen, waren 1930, aber die Arbeit wurde mehrmals unterbrochen. Der erste Demonstrationsanlage wurde erst 1953 in Betrieb genommen [2].

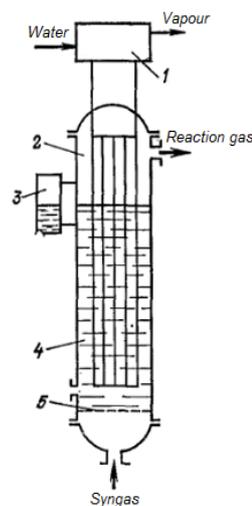


Abbildung 6 - Blasensäulenreaktor: 1 – Wasserdampfsammler, 2 – Rohrkühler, 3 – Niveauregler, 4 – Blasensäulenreaktor, 5 – Gasverteilergitter [65]

Es wurde angenommen, dass die Synthese in der flüssigen Phase dazu beitragen würde, die oben genannten Mängel zu überwinden. Das Prinzip des Blasenreaktors ist wie folgt: das Synthesegas durchläuft in kleinen Bläschen eine Ölsuspension. Zusammen mit nicht umgesetztem Gas werden Produkte, die nicht unter den Synthesebedingungen kondensiert werden, aus dem Reaktor entfernt. Die Reaktionswärme wird durch Verdampfen von Wasser in den Rohren abgeleitet, die zusammen mit dem Dampfsammler ein Dampfkessel bilden. Die Temperatur wird durch Änderung des Sättigungsdampfdrucks reguliert.

Noch eine Möglichkeit, eine Synthese in einem nicht stationären Katalysatorbett durchzuführen, ist die Synthese im Fluss eines suspendierten pulverförmigen Katalysators (auch Fließbett genannt). Im Steigrohr zusammen mit dem Gas werden die Katalysatorpartikel in den Reaktor transportiert, der einen doppelt so großen Durchmesser als das Steigrohr hat. Die Beladung des Katalysators wird durch den konstant gehaltenen Druckabfall im unteren Teil der Apparatur gewährleistet.

Im Reaktor sind zwei Kühler (mit Öl als Medium) eingebaut, um die erzeugte Wärme teilweise abzuleiten und zu verhindern, dass die Temperatur über 350°C steigt. Der Katalysator und das Gas fließen im Gleichstrom durch die Kühlerrohre. Während des Umlaufens des Kühlöls im Reaktor werden pro Stunde etwa 15 Tonnen Dampf erzeugt (unter ca. 1,3 MPa Druck). Der Katalysator, die Syntheseprodukte und nicht umgesetztes Gas werden durch ein bogenförmiges Rohr am Kopf des Reaktors abgezogen und in eine Trennsäule geleitet, um den Katalysator und die Gasphase abzutrennen. Das Gas wird durch zwei Zyklonscheider hinter einander geleitet, um den pulverförmigen Katalysator abzutrennen. Der Katalysator füllt die Steigrohr aus und den unteren Bereich des Separators. Um den Katalysator in den Reaktor zurückzuführen und ihn zu lockern, wird an vielen Stellen des Steigrohrs das Synthesegas eingespeist [65].

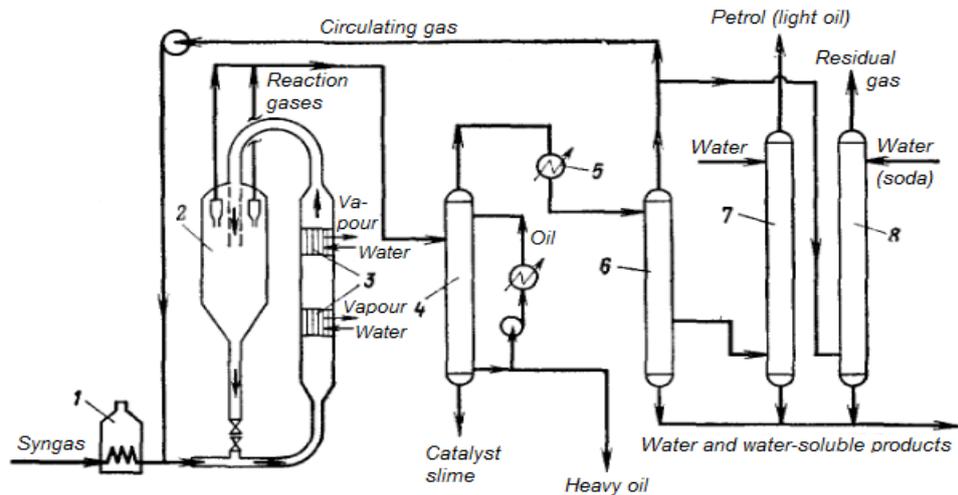


Abbildung 7 – Die Systemskizze der Fischer-Tropsch-Synthese im Wirbelbett:

1 – Ofen, 2 – Reaktor, 3 – Kühler, 4 – Trennsäule für die Wäsche mit Öl,  
5 – Kondensator, 6 – Trennsäule, 7 – Säule für die Produktwäsche, 8 – Säule für die  
Gaswäsche [2]

Diese Anlage von Sasol ist in Südafrika seit 1956 für Autospritproduktion aus Kohle in Betrieb. Die Produktivität beträgt etwa 180.000 Tonnen Kohlenwasserstoffe pro Jahr.

### 1.3. Die Verständnientwicklung zum Prozessmechanismus

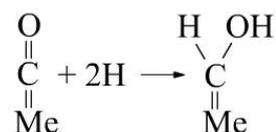
Seit den 40er Jahren des 20. Jahrhunderts begannen die systematische Forschungsarbeiten des Synthesemechanismus. Es wurde festgestellt, dass der Prozess ein System komplexer aufeinanderfolgender und parallellaufender Reaktionen ist. Der genaue Mechanismus ist noch nicht bekannt, und die Untersuchungsarbeit wird bis heute fortgesetzt. Es ist jedoch bekannt, dass das Kettenwachstum mit der Chemosorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff am Katalysator beginnt. Als Folge davon schwächt sich die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung, das die Wechselwirkung mit einem Wasserstoffmolekül erleichtert, was zur Bildung eines Primärkomplexes führt. Demnächst steht der Primärkomplex mit anderen adsorbierten Komplexen in Wechselwirkung, und als Folge davon wächst die Kohlenstoffkette. Das Kettenwachstum endet sich wegen der Desorption des Komplexes oder einigen anderen Wechselwirkungen (Hydrierung oder

Wechselwirkung mit den Syntheseprodukten) [66].

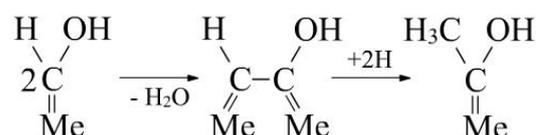
Die Produkte dieser Reaktionen sind aliphatische Kohlenwasserstoffe (gesättigt und ungesättigt) und sauerstoffhaltige Produkte (Aldehyde, Ketone und Alkohole). Die Produkte sind in Terminal- und Nicht-Terminals unterteilt. Die ersten werden nach der Desorption normalerweise zusammen mit dem Stoffstrom aus dem Reaktionsraum entfernt. Die zweiten sind reaktiv: Zum Beispiel Aldehyde und Olefine mit einer Doppelbindung können an der Katalysatoroberfläche sorbiert werden, wodurch ein neuer primärer Komplex entsteht und eine neue Kette anfängt. Genauso können sie sich auch in andere wachsende Kohlenwasserstoffketten eingliedern. Bei solchen Reaktionen entstehen Ether und Säuren. Einige andere Reaktionen sind ebenfalls möglich. Bei hohen Temperaturen kann beispielsweise eine Dehydrocyclisierung auftreten, die zur Bildung von Benzolkohlenwasserstoff führt. Die schweren Kohlenwasserstoffe, wenn sie (je nach Katalysatortyp) adsorbieren können, können gecrackt oder hydrogecrackt werden.

Während der Forschung wurden zwei mögliche Varianten des Prozessmechanismus vorgeschlagen. Die erste vermutet, dass die Kohlenstoffkette am Ende wächst, die zweite, dass die Kette aufgrund des Einsetzens des Kohlenmonoxidmoleküls zwischen der wachsenden Kette und der Oberfläche des Katalysators wächst.

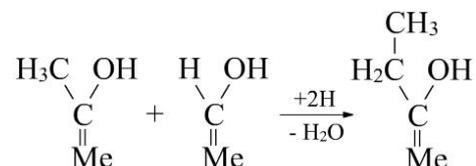
Der Mechanismus mit einer am Ende wachsenden Kette beginnt mit der gleichzeitigen chemischen Adsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid am Katalysator. Chemisorbierte Moleküle reagieren zu einem primären Enolkomplex:



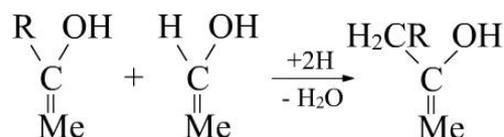
Zwei primäre Komplexe bilden eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung aufgrund der Abspaltung des Wassermoleküls, wonach eines der Kohlenstoffatome durch Hydrierung desorbiert wird:



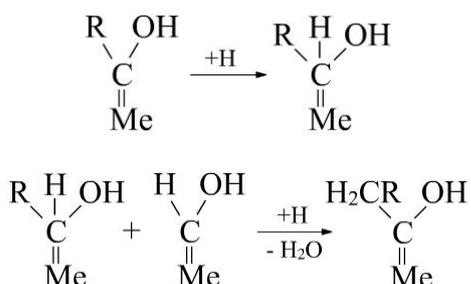
Die Kette wächst aufgrund der Wechselwirkung des Primär- mit dem Sekundärkomplex:



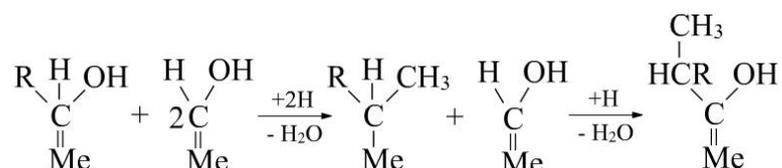
Und so weiter:



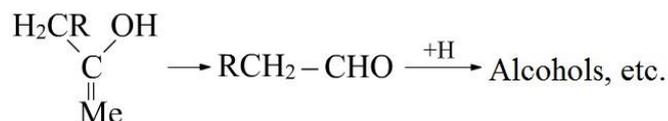
Eine weitere Variante für das Kettenwachstum ist die Möglichkeit der partiellen Hydrierung der Metall-Kohlenstoff-Bindung mit folgender Wechselwirkung des gebildeten Komplexes mit dem primären Komplex:



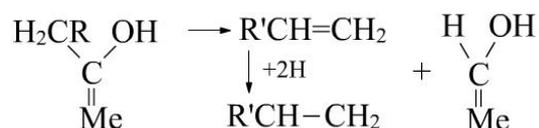
Dies ermöglicht die Bildung einer Methylverzweigtekette:



Bei Desorbtion eines Komplexes den eine Hydroxylgruppe enthält, werden die Aldehyde gebildet, die weiter reagieren können:



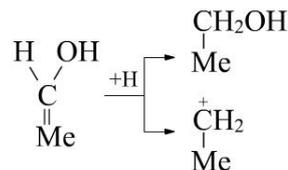
Die Kohlenwasserstoffe können auch durch Aufspaltung von Adsorptionskomplexen oder Dehydratisierung gebildet werden:



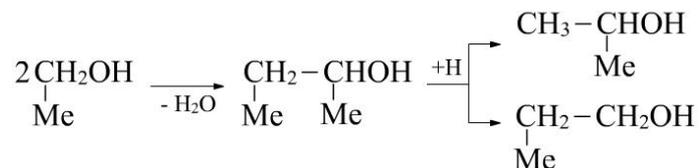
Alkohole und Aldehyde können durch einen neuen primären Komplex eine neue Kette zum Wachsen bringen, der zu einer Enolform tautomerisiert wird (dasselbe können Olefine auch nach Wechselwirkung mit Wasser):



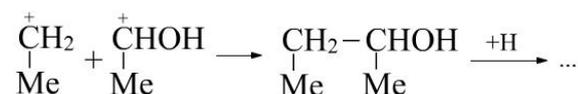
Eine andere Variante des Kettenwachstums ist die Polymerisation von CH<sub>2</sub>-Gruppen. Bei der Hydrierung des Primärkomplexes wird folgendes gebildet:



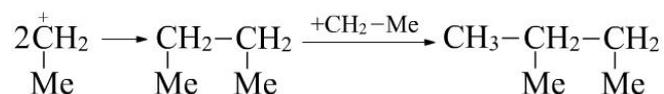
Neue Komplexe reagieren mit Wasserabspaltung:



Auch solches Zusammenspiel von Komplexen ist möglich:



Das Kettenwachstum kann auch durch Polymerisation der CH<sub>2</sub>-Gruppen erfolgen:



Der Anteil des Polymerisationsprozesses am Kettenwachstum hängt vom Verhältnis der Polymerisations- und Kondensationsgeschwindigkeiten ab.

Der Mechanismus des Kettenwachstums durch den Stadium der Implementierung von Kohlenmonoxidmolekülen zwischen der Kohlenstoffkette und dem Atom des Katalysators ist ebenfalls möglich, da der optimale Synthesedruck nicht viel niedriger ist als der Druck, bei dem die Metallkarbonyle gebildet werden.

Wenn das Oberflächencarbonyl gebildet wird, wird es in einen primären Komplex umgewandelt:

