

Исследование Механизма И Влияние Побочных Факторов Процессу Синтеза Фишера-Тропша

Гадоев Бахтиёр Шарифович
Уринов Улугбек Комилжонович
Атакузиева Дилдора Расулджановна
Абдуразаков Суннатилла Эркинович
Рустамов Достон Исроилович

Аннотация

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.

Ключевые слова: синтеза Фишера-Тропша, димеризация комплексов, адсорбция исходных.

В реалиях современного развития нефтехимической отрасли основными причинами актуальности технологии синтеза Фишера-Тропша 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 и анализе процессов переработки промежуточной продукции, образующейся при получении синтеза газа из природного газа в «Uzbekistan GTL».

В XXI веке имеют большое значение квантовохимические расчёты, применяемые в исследовании механизмов реакций. В настоящей работе также было выполнено исследование механизма образования продуктов ряда C₂ – 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.1) 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.

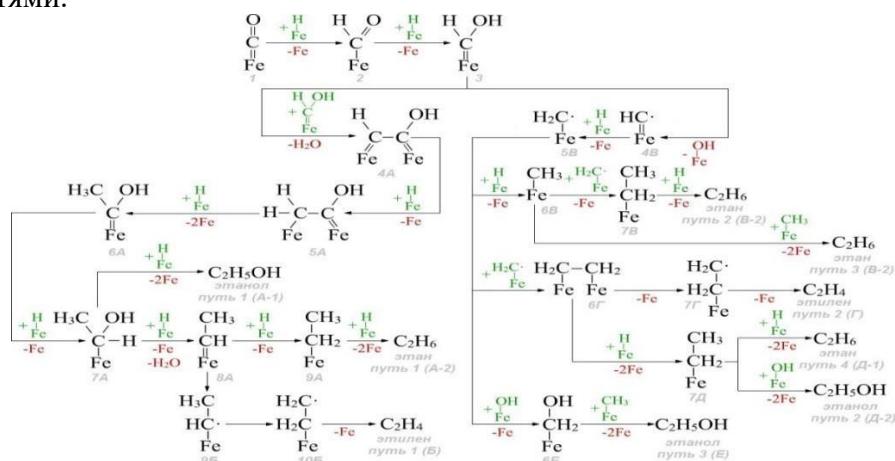
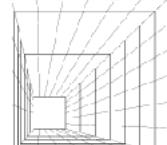


Рисунок 1 – Механизм образования C₂-продуктов



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.

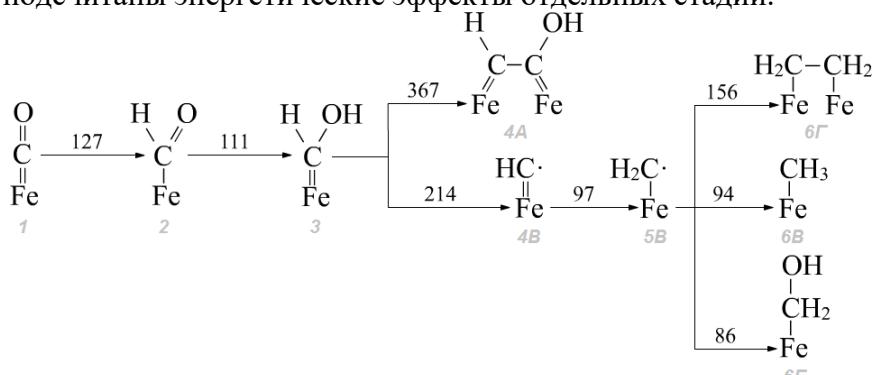


Рисунок 2. – Энергетические эффекты отдельных стадий в кДж/моль.

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–CH₂ с Fe–H (94 кДж/моль) и Fe–OH (86 кДж/моль), а димеризация с Fe–CH₂ (156 кДж/моль) протекает труднее.

Стадия обрыва цепи и десорбция продуктов синтеза. Как отмечалось ранее, реакционное пространство наполнено различными активными частицами (CO, CO₂, H₂, H₂O, Н и всевозможные продукты синтеза), каждая из которых может стать причиной обрыва углеводородной цепи (рис. 3, 4).

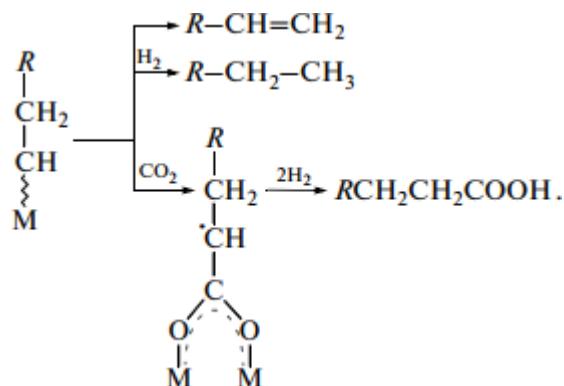


Рисунок 3. Схема обрыва бескислородной цепи [20]

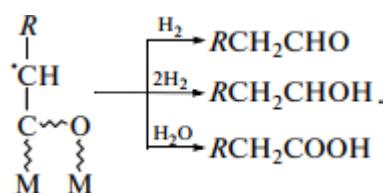
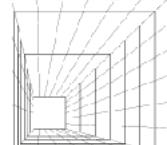


Рисунок 4. Схема обрыва кислородосодержащей цепи [20]

Определяющие 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].

Адсорбция исходных веществ. Водород способен адсорбироваться на поверхности катализатора в двух видах: атомарном и молекулярном (рис. 5). 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].

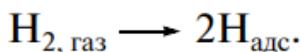
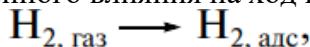


Рисунок 5 – Адсорбция водорода на поверхности катализатора [20]

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. 5) [20].

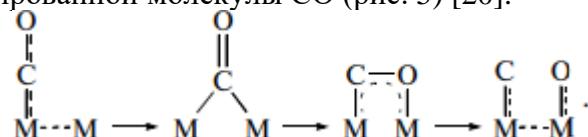


Рисунок 7 – Схема диссоциации молекулы оксида углерода на поверхности катализатора [20]

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

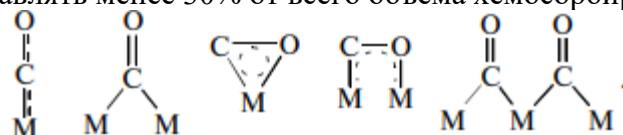
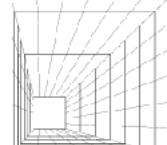


Рисунок 7 – Форма хемосорбции оксида углерода [20]

Хемосорбция CO на поверхности катализатора, величина которой значительно выше аналогичного процесса по водороду, является процессом достаточно сложным. Как видно из рис. 7, 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].

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

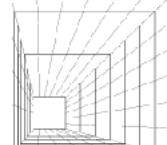
Поэтому важно знать, какая предельно допустимая концентрация этих веществ должна быть в воздухе, чтобы они не оказывали сильного влияния на организм человека. По определению, ПДК вещества в воздухе рабочей зоны – концентрация, которая при ежедневной работе без средств защиты в течении 8 часов или другой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

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.

Список литературы

1. Сторч Г. Синтез углеводородов 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.
4. Stranges, A.N. (2007) A history of the Fischer-Tropsch synthesis in Germany 1926–45. Stud. Surf. Sci. Catal., 163, 1 – 27.
5. Каримова А.Р. Процессы XTL. Технологические аспекты переработки ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья на основе процесса Фишера-Тропша. Сообщение 2. Развитие промышленных технологий получения синтетических жидкых 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.



6. Asinger F. Paraffins chemistry and technology.– Oxford: Pergamon Press, 1968.– 896 p.
7. The Making of Apartheid, 1948-1961: Conflict and Compromise, (Oxford, Clarendon Press, 1991 & 1997), 297 pages.
8. Davis B.H., Occelli M.L. Advances in FischerTropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis. – Boca Raton, USA: CRC Press. – 2009. – 424 p.
9. Крылова А.Ю. Катализаторы синтеза Фишера-Тропша – ядро стратегии получения синтетических жидких углеводородов / А.Ю. Крылова // Кинетика и катализ. – 2014. – №6. – С. 790 – 795.
10. Хасин А.А. Обзор технологий получения СЖТ, разработанных компаниями Shell и Sasol // Газохимия. – 2008. – №4 (3). – С. 38 – 48.
11. Мировой нефтяной комплекс [Электронный ресурс]. – Режим доступа www.URL: <https://poznayka.org/s25997t1.html>.
12. L. König, J. Gaube. Fischer-Tropsch-Synthese. Neuere Untersuchungen und Entwicklungen // Chemie Ingenieur Technik. – 1983. – Vol. 55. – Is. 1. –S. 14 – 22.
13. R. Güttel, U. Kunz, T. Turek. Reaktoren für die Fischer-Tropsch-Synthese // Chemie Ingenieur Technik. – 2007. – Vol. 79. – Is. 5. – S. 531 – 543.
14. 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.