

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ В МЕТАНОЛ

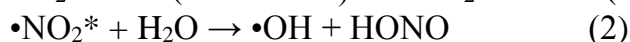
Иджагбуджи А.А.

науковий керівник доц. к.т.н. Целищев А.Б.

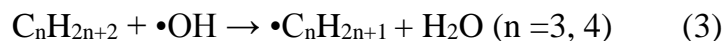
Сідноукраїнський національний університет ім. В. Даля

У наш час проблема окиснення алканів у спирти є досить серйозним завданням перед сучасною наукою. Зі стрімким зростанням частки органічного синтезу в хімічній промисловості зростає й потреба у сировині, в якості якої дуже часто використовується саме метанол, який входить у десятку найбільш широко розповсюджених органічних сполук у світі. Однак сучасні методи одержання метанолу є дуже енерго- і матеріалоємними. Синтез метанолу із синтез-газу (єдиний у наш час метод, що реалізовано у промисловому масштабі) має високу собівартість, тому що спочатку потрібно одержати синтез-газ, що також є не легким завданням. Крім того ступінь конверсії синтез-газу в сучасних процесах за один прохід через реактор не перевищує 10%, а селективність по метанолу становить 80–90%. Саме тому в останні десятиріччя вчені шукають способи прямого окиснення метану в метанол [1, 2]. З іншого боку, усім давно відомо, що в процесі вторинної переробки нафти на установках каталітичного крекінгу одержують величезну кількість газів пропан-бутанової фракції. Частина з них іде на подальший синтез (одержання поліпропілену, МТБЕ), а основна частина або просто спалюється безпосередньо на виробництві, або ж ці гази перетворюють у рідину, і потім використовують у якості палива для двигунів внутрішнього згорання, що є досить неефективним використанням настільки коштовного з хімічної точки зору продукту. Метою даної роботи є теоретичне й експериментальне дослідження можливості процесу прямого окиснення пропан-бутанового газу в метанол. Запропонована принципова схема й фізико-хімічне обґрунтування даного процесу в парогазовій системі:  $(C_3H_8 + C_4H_{10}) + O_2 \rightarrow (H_2O; hv/NO_2) \rightarrow 2CH_3OH + (C_2H_4 + C_3H_6)$  при наявності джерела випромінювання видимого світла ( $\lambda = 420$  нм),  $T = 100^\circ C$ ,  $P = 1$  атм. й автокаталітичної дії діоксиду азоту  $\bullet NO_2$ , як продукту розпаду нітратної кислоти —  $4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2$ . Запропонований фото-автокаталітичний спосіб одержання метанолу (при  $\sim 10,0\%$  конверсії пропан-бутанової суміші й повній відсутності побічних продуктів реакції) представляється надзвичайно перспективним для створення принципово нового процесу вторинної переробки нафти.

Мета роботи: Стабільним джерелом  $\bullet OH$  у запропонованому процесі є фотодисоціація пари води при наявності діоксиду азоту  $\bullet NO_2$ , як продукту розпаду нітратної кислоти [3,4]:



Перехідний стан у реакції (2) та розрахунок енергетичних показників наведено на рис 1 та 2. При взаємодії  $OH$ -радикала з молекулою алкана утворюється алкільний радикал і молекула води:



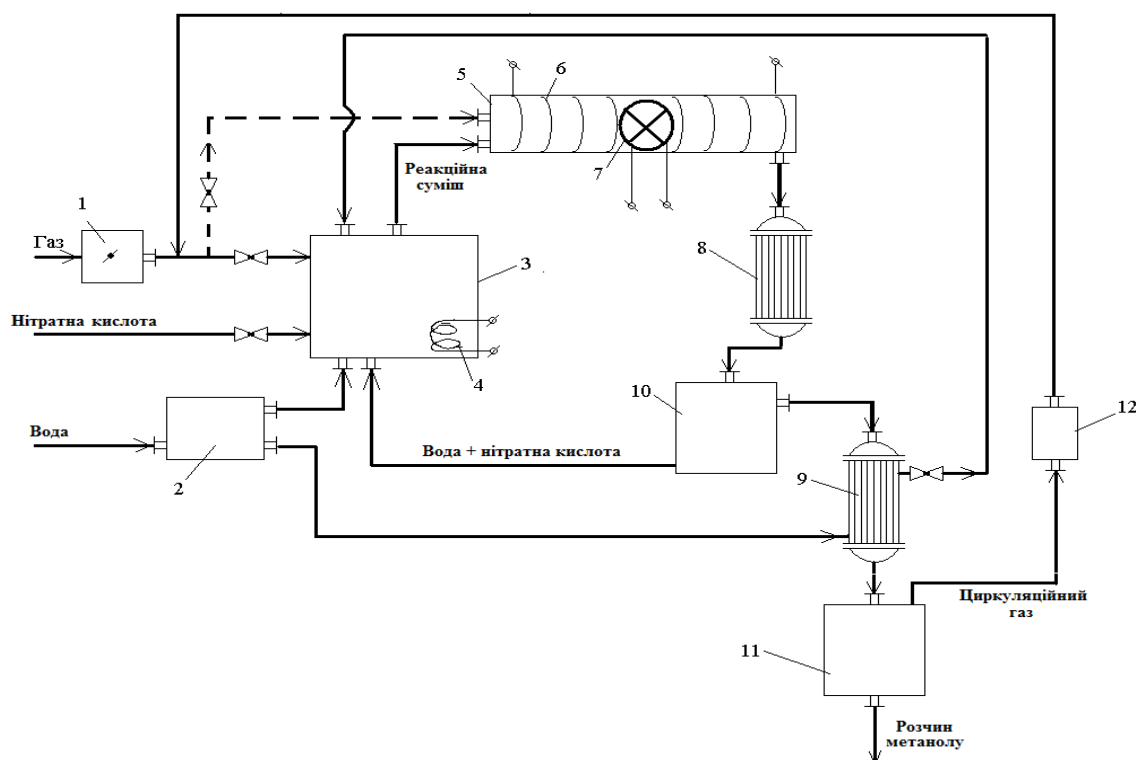
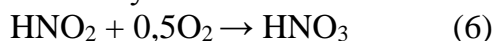
Після чого гомолітичний розрив  $C-C$  зв'язку алкілу є чисто радикально-ланцюговим процесом:



В умовах процесу селективність утворення радикалів  $\bullet CH_3$  близька до 100%, тому, що час життя радикалів  $\bullet C_n H_{2n+1}$   $\tau \sim 10^{-8}$  с, а радикалу  $CH_3$  -  $\tau \sim 8 \cdot 10^{-3}$  с. Цей факт обумовлює те, що цільовим продуктом процесу є тільки метанол. Квантово-хімічними розрахунками [1,2] обґрунтований механізм утворення метанолу через реакцію взаємодії метильного радикалу з водою при каталітичній дії  $\bullet NO_2$  ( $NO_2$ -радикал, проявляючи акцепторні властивості стосовно протона, є каталізатором цієї стадії процесу, яка є лімітуючою):



Теоретично розраховане значення енергії Гібса реакції (5) становить  $\Delta_r G^0_{298} = -163,3$  кДж, яке добре відповідає експериментальному  $\Delta_r G^0_{298} = -175,9$  кДж значенню. Розрахунок енергетики реакції (5) проводився у припущенні, що діоксид азоту з молекулою води утворює аддукт ( $\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2$ ). Враховуючи можливість ефективної каталітичної дії діоксида азоту  $\text{NO}_2$  у реакційному середовищі процесу фотохімічної конверсії пропан-бутану, можна з використанням пари нітратної кислоти спростити проблему фотохімічного джерела гідроксильних радикалів і вдосконалити процес конверсії суміші пропану й бутану в метанол. При цьому утворюється нітритна кислота  $\text{HNO}_2$ . При температурах вище кімнатної, вона є нестійкою й розпадається по рівнянню:  $2\text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{NO}$ . Враховуючи, що реакція окиснення  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  іде при будь-яких умовах і в будь-яких середовищах, можна написати рівняння реакції окиснення нітритної кислоти в нітратну:  $2\text{HNO}_2 + \text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + 2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 3\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ , або в загальному виді. Реакція окиснення нітритної кислоти в нітратну завершує цикл каталітичної конверсії пропан-бутанової суміші в метанол:



1–редуктор, 2–блок подготовки воды, 3–гибридный паровой котел, 4–электротэн, 5–реактор конверсии, 6–электроподогреватель, 7–источник излучения, 8,9–холодильник, 10, 11– сборник конденсата, 12 – компрессор.

Таким чином, у роботі запропонована принципова схема й теоретичне обґрунтування процесу окиснення пропан-бутанової суміші в метанол у повітряній парогазовій системі:  $(\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}) + \text{O}_2 \xrightarrow{(\text{H}_2\text{O}; h\nu/\text{NO}_2)} 2\text{CH}_3\text{OH} + (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)$  при наявності джерела фото-випромінювання ( $\lambda = 420$  нм) і фото-автокаталітичної дії пари нітратної кислоти. До основних переваг запропонованого способу конверсії пропан-бутанової суміші в метанол слід віднести:

- простоту технологічної схеми, тому що метанол виходить з одного апарату за один прохід парогазової суміші;
- процес протікає при досить м'яких умовах: при температурі паротворення води й атмосферному тиску;
- сировиною є широкодоступні реагенти ( $H_2O$ ,  $HNO_3$ );
- продуктом реакції є водний розчин метанолу, який не містить інших органічних домішок. Усе це, з урахуванням отриманої ~ 10% конверсії пропан-бутанової суміші в метанол, робить запропонований фото-автокаталитический спосіб надзвичайно цікавим для подальшого дослідження з метою створення принципово нового процесу вторинної переробки нафти.

#### Література

1. Целищев А.Б., Захарова О.И., Лория М.Г., Захаров И.И. Физико-химические основы фото- автокаталитического процесса окисления метана в метанол // Вопросы химии и химической технологии – 2009. - № 4, с.43-54.
2. Филончук А.В., Черноусов Е.Ю., Целищев А.Б., Захаров И.И. Новая биотехнология: «прямая» конверсия метана в метанол // Тезисы XXII Симпозиума "Современная химическая физика", г. Туапсе (Россия), 24 сентября-05 октября, 2010 р., Изд-во МГУ, с. 82-83.
3. Minaev V.F., Zakharov I.I., Zakharova O.I., Tselishev A.B., Filonchuk A.V., Shevchenko A.V. Photochemical Water Decomposition in the Troposphere: DFT Study with a Symmetrized Kohn–Sham Formalism // Chemphyschem – 2010, Volume 11, Issue 18, p. 4028-4034.
4. Захаров И.И., Черноусов Е.Ю., Целищев А.Б., Шевченко А.В., Минаев Б.Ф. Фотохимическое разложение воды в присутствии диоксида азота. DFT расчеты в рамках симметризованного формализма Конна-Шема // Тезисы XXII Симпозиума "Современная химическая физика", г. Туапсе (Россия), 24 сентября – 05 октября, 2010 р., Изд-во МГУ, с. 157.

## **ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ РІЗНИХ ТИПІВ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ БУДІВНИЦТВА РЕАКТОРА КОНВЕРСІЇ ВУГІЛЛЯ В РОЗПЛАВІ ШЛАКУ**

Мищенко С.О. ст.гр. ТПВ-11Дм

Кудрявцев С.О. к.т.н. доцент

*Східноукраїнський національний університет ім .В. Даля*

Конверсія вугілля в розплаві шлаку - перспективний процес отримання синтез-газу. У зв'язку з підвищенням цін на природний газ , а також проблемою утилізації вугільних відвалів зростає актуальність розвитку даного методу.

Однією з головних проблем у здійсненні процесу- є підбір матеріалів для реактора процесу, оскільки температури процесу розташовуються в інтервалі 1200-1450 °С. Слід також зазначити агресивність середовища розплаву шлаку [1]. Найбільш близькими за температурними показниками є матеріали , використовувані в металургії [2].

Корпус реактора пропонується виготовляти з вуглецевих, кремнемарганцевих або хромомолібденових сталей [4]. Внутрішню поверхню передбачається футерувати вогнетривкими матеріалами [1] .

Більшість вогнетривких матеріалів , є досить крихкими і дуже дорогі, тому їх застосовують тільки як футеровку внутрішньої поверхні реактора [3]. Пропонується використання наступних конструкційних матеріалів.

Порівняльна характеристика конструкційних матеріалів для реактора з розплавом шлаку представлена в таблиці :