

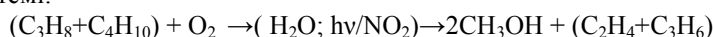
УДК 539.193 + 541.65 + 661.721

Лорія М.Г., Захаров І.І., Целішев О.Б., Черноусов Є. Ю., Філончук А.В. (Україна, Сєвєродонецьк)

ФОТО-АВТОКАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ПРОПАН-БУТАНОВОЇ ФРАКЦІЇ В МЕТАНОЛ

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 матеріалоемними. 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 газу перетворюють у рідину, і потім використовують у якості палива для двигунів внутрішнього згоряння, 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:



при наявності джерела випромінювання видимого світла ($\lambda=420$ нм), $T = 100$ °С, атмосферного тиску 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.

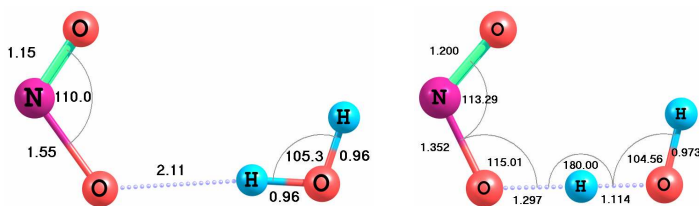
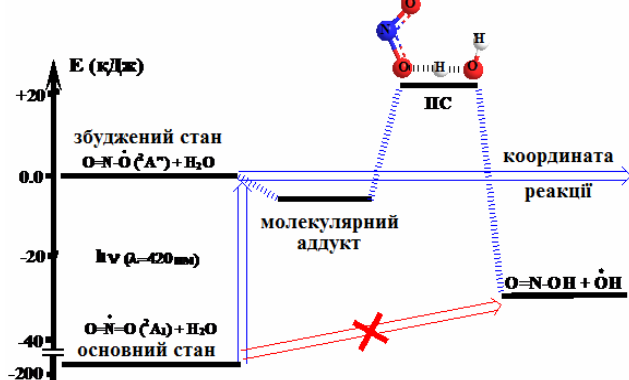
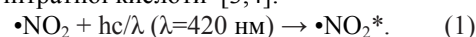


Рис. 1. Перехідний стан у реакції (2)

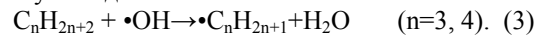
Рис. 2. Розрахована енергетична діаграма й структура перехідного стану (ПС) для реакції фотохімічного розкладання води: $NO_2^* + H_2O \rightarrow HONO + \bullet OH$

Відомо, що алкани – інертні речовини при нормальних умовах. Для більшості реакцій вони мають позитивне значення енергії Гібса й велике значення енергії активації. В основу запропонованого методу покладений найбільш ефективний принцип активації молекули алкана за допомогою гідроксильного радикалу [1,2]. 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]:

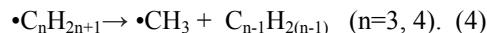


Перехідний стан у реакції (2) та розрахунок енергетичних показників наведено на рис 1 та 2.

При взаємодії $\bullet OH$ -радикала з молекулою алкана утворюється алкільний радикал і молекула води:

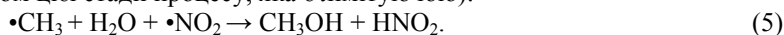


Після чого гомолітичний розрив C-C зв'язку алкілу є чисто радикально-ланцюговим процесом:



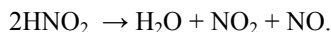
В умовах процесу селективність утворення радикалів $\bullet CH_3$ близька до 100%, тому, що час життя радикалів $\bullet C_nH_{2n+1} \tau \sim 10^{-8}$ с, а радикалу $\bullet CH_3$ - $\tau \sim 8 \cdot 10^{-3}$ с. Цей факт обумовлює те, що цільовим продуктом процесу є тільки метанол.

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 $\Delta_r G^{\circ}_{298} = -163,3$ кДж, яке добре відповідає експериментальному $\Delta_r G^{\circ}_{298} = -175,9$ кДж значенню. Розрахунок енергетики реакції (5) проводився у припущенні, що діоксид азоту з молекулою води утворює аддукт (H_2O-NO_2).

Враховуючи можливість ефективної каталітичної дії діоксида азоту 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 HNO_2 . При температурах вище кімнатної, вона є нестійкою й розпадається по рівнянню:



Враховуючи, що реакція окиснення $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ іде при будь-яких умовах і в будь-яких середовищах, можна написати рівняння реакції окиснення нітритної кислоти в нітратну:



або в загальному виді:



Реакція окиснення нітритної кислоти в нітратну завершує цикл каталітичної конверсії пропан-бутанової суміші в метанол.

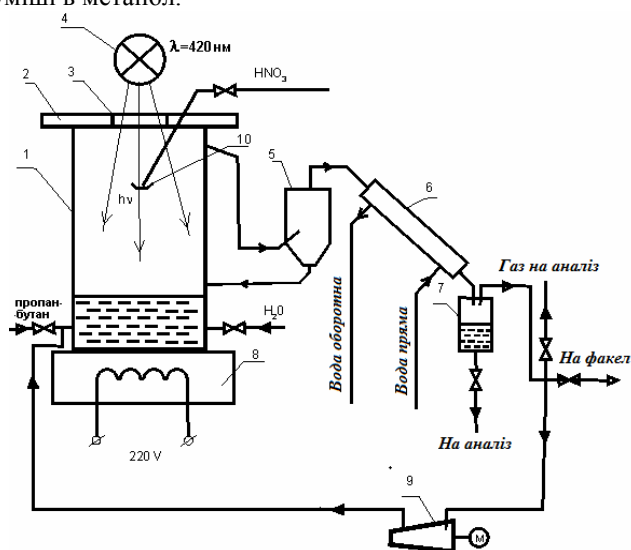


Рис. 3. Схема експериментальної установки: 1 – реактор; 2 – кришка; 3 – кварцове скло; 4 – джерело випромінювання; 5 – пастка для нітратної кислоти; 6 – холодильник-конденсатор; 7 – збірник конденсату; 8 – електроріг, 9 – компресор, 10 – чашка

При проведенні експериментів газ відбирився з балону. Состав вихідного газу визначався газовими хроматографами “Колір 500” з насадкою з активованого вугілля довжиною 1 м і ЛХМ-8 з насадкою “Полисорб” довжиною 3 м. Встановлено, що вміст пропану та бутаном у газі 94,5-99,3%, кисню 0,5-1,0%.

У реактор 1 заливали приблизно 1 літр води. Включали електричну піч 8 і джерело фото-опромінювання 4. При розігріві реактора до температури порядку $100^{\circ}C$ у його подавали газ, який у реакторі змішувався з водяною парою, і азотну кислоту. Парогазова суміш піддавалася фото-опромінню. У реакторі протікали реакції (1)-(6) фото-автокаталітичного окиснення пропан-бутану.

Опромінена парогазова суміш відводилася з реактора у пастку 5 (температура $\sim 90^{\circ}C$), де конденсувалася нітратна кислота й частково водяна пара. Це дозволило забезпечити циркуляцію нітратної кислоти (каталізатора) і частково запобігти її віднесенню із зони реакції. Через холодильник-конденсатор 6 метанол, що утворився, і вода потрапляє в приймач конденсату 7, а непрореагувавший газ відводився на факел (можлива побудова схеми з рециркуляцією газу й повного збереження кількості нітратної кислоти).

Максимальна об'ємна витрата вихідного газу через реактор становив $\sim 1,0$ л/хв. Максимальна швидкість паротворення становила ~ 10 л/хв і визначалася напругою, яка подається через ЛАТР на тен. Середній час перебування парогазової суміші в реакторі складає ~ 10 сек. Відбір проб конденсату на аналіз проводився на виході збірника 7 з інтервалом від 5 до 30 хвилин. Аналіз рідких продуктів реакції проводився хроматографічним методом у спеціалізованій лабораторії приладом “Кристал 2000 М” з використанням насадки “Полисорб” довжиною 3 м.

У серії досвідів I парогазова суміш у співвідношенні пар:газ 1:15 продувалася через реактор. У серії досвідів II парогазова суміш у тому ж співвідношенні продувалася через реактор, але при цьому зазнала дії фото-опромінювання. У серії досвідів III парогазова в тому ж співвідношенні зазнала дії фото-опромінювання, але вже в присутності пари нітратної кислоти.

Таким чином, підводячи підсумки квантово-хімічного розгляду механізму фотохімічної конверсії пропан-бутанової суміші в метанол, можна відзначити, що в ході процесу утворення метанолу двічі реалізується «розщеплення» молекули води на гідроксильний радикал і водень: на першому етапі фотолітичне - за допомогою фото-випромінювання, а потім хімічне - через взаємодію з метильним радикалом. Причому, хімічне «розщеплення» є лімітуючою стадією, яка значно прискорюється за рахунок каталітичної дії діоксида азоту $\bullet NO_2$.

Процес фотохімічної конверсії пропан-бутанової суміші досліджувався за допомогою експериментальної установки, наведеної на рис. 3. У якості джерела фото-випромінювання використовувалася кальцієва лампа. Споживана потужність становить 20 Вт з максимальною інтенсивністю випромінювання на $\lambda \sim 420$ нм.

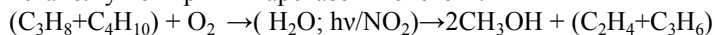
Лампа встановлювалася зовні реактора (див. рис. 3). Опромінювання реакційної суміші проводилося через кварцове скло КУ-1, коефіцієнт пропускання якого при довжині хвилі $\lambda = 420$ нм становить не менш 92%.

Аналізуючи результати експериментів, слід зазначити, що в серії досвідів I у жодній із проб метанол не виявлений. У серії досвідів II зміст метанолу в конденсаті склав приблизно 0,05%. У серії III середня концентрація метанолу в конденсаті склала ~1,6%. Причому не залежно від часу відбору проб, концентрація метанолу в них завжди була однаковою. Це дозволяє говорити про дуже високу швидкість реакції й укласти, що на хід процесу впливають тільки параметри оптичної системи й співвідношення газ:пара:кислота. Слід зазначити, що ніяких побічних продуктів реакції (інші спирти, альдегіди, кислоти, ефіри, нітрометан) у жодній із серій досвідів у конденсаті не виявлено.

При об'ємному співвідношенні витрат газ:пара 1:15 у присутності нітратної кислоти при витраті газу 1 моль/година за одну хвилину в приймачі 7 утворюється 200 мл 1,6% розчину метанолу. Тобто, швидкість утворення метанолу становить 0.1 моль/година. Розрахований ступінь конверсії метану в метанол у серії досвідів III склав ~10%. Визначення оптимальних параметрів пропонованого процесу є метою наступних досліджень і в даній статті не розглядається.

Висновки

Таким чином, у роботі запропонована принципова схема й теоретичне обґрунтування процесу окиснення пропан-бутанової суміші в метанол у повітряній парогазовій системі:



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-автокаталітичний спосіб надзвичайно цікавим для подальшого дослідження з метою створення принципово нового процесу вторинної переробки нафти.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

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, стр.82-83.
3. Minaev B.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, стр. 157.

УДК 504.062.2

Пляцук Л.Д., Рой І.О. (Україна, Суми)

ШЛЯХИ ВИКОРИСТАННЯ МАГНІТНОГО ПОЛЯ В СИСТЕМАХ ЗВОРОТНОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ

Вода – один із найважливіших факторів, який визначає розміщення продуктивних сил, а дуже часто і засіб виробництва. У галузевій структурі водокористування на промисловість припадає 50 %, сільське господарство – 18 %, комунальне господарство – 27 %. До особливо водомістких галузей промисловості належать металургійний і паливно-енергетичний комплекси, хімічна, нафтохімічна і целюлозно-паперова галузі промисловості. Так, на виготовлення 1 т паперу витрачається до 1000 м³ води, сталі – 300, синтетичного каучуку – 2800, нікелю – 4000 м³. Сучасна теплова електростанція потужністю 1 млн кВт потребує протягом року 1,5 км³ води, атомна – 3 км³ [1].

Основний вплив, водокористування на природне середовище, зумовлюється нераціональним використанням водних ресурсів та скидом забруднювальних речовин у водойми та водотоки. Вирішення проблем збереження природних ресурсів вимагають сьогодні здійснення комплексу наукових, організаційних, економічних, технологічних та інших заходів, спрямованих на охорону та раціональне використання водних ресурсів.

Одним з основних напрямів, розв'язання даної проблеми, являється широке впровадження зворотних систем водопостачання, які дозволяють скоротити потреби у свіжій воді і зменшити скид стічних вод за рахунок