

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ЦЕЛЩЕВ ОЛЕКСІЙ БОРИСОВИЧ

УДК 661.721.422, 661.579

**НАУКОВІ ОСНОВИ СПОСОБІВ ПЕРЕТВОРЕННЯ n-АЛКАНІВ
У ВИСОКООКТАНОВІ КОМПОНЕНТИ ДЛЯ МОТОРНИХ ПАЛИВ**

05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Східноукраїнському національному університеті імені Володимира Даля Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Бойченко Сергій Валерійович,
Національний авіаційний університет,
директор Навчально-наукового інституту екологічної безпеки

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Гринишин Олег Богданович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
професор кафедри хімічної технології переробки нафти та газу

доктор технічних наук, доцент
Малий Євген Іванович,
Національна металургійна академія України,
професор кафедри металургійного палива та вогнетривів

доктор хімічних наук, професор
Ранський Анатолій Петрович,
Вінницький національний технічний університет,
завідувач кафедри хімії та хімічної технології

Захист відбудеться 28 лютого 2019 р. о 14.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.062.09 у Національному авіаційному університеті за адресою: 03058, м. Київ-58, проспект космонавта Комарова, 1, аудиторія 12.211.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного авіаційного університету за адресою: 03680, м. Київ-58, проспект космонавта Комарова, 1.

Автореферат розісланий ___ січня 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 26.062.09,
кандидат технічних наук



Л.М. Черняк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На сьогодні актуальною проблемою науково-технічного прогресу є перманентне вдосконалення технологій авіа- та автомобілебудування, зокрема, виробництва двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ). Основною метою цього удосконалення є поліпшення енергоефективних і екологічних параметрів техніки. Це, своєю чергою, зумовлює удосконалювати технології виробництва моторних палив, що відповідають сучасним технологічним вимогам. Поєднує зусилля конструкторів і нафтопереробників сучасна наука – хімотологія. Технології виробництва товарних бензинів передбачають деструктивні процеси (наприклад, ізомеризація, алкілування), сутністю яких є перетворення вуглеводнів (зазвичай, *n*-алканів) у високооктанові компоненти. Також одним із технологічних ланцюгів є додавання різноманітних добавок: присадок і високооктанових компонентів моторних палив. Найпоширенішими з таких добавок є оксигенати, серед яких слід відзначити метанол і етанол, а також етери, що можуть бути синтезовані з цих спиртів. Обидва ці напрями покращення якості бензину суттєво збільшують його собівартість. Перший – через великі енерговитрати, а другий – через велику вартість чистих речовин, що додаються до базового бензину як високооктанові компоненти.

Незважаючи на досягнення світової нафтопереробної галузі, вчені світу інтенсивно працюють над пошуком найбільш ефективних способів отримання високооктанових компонентів моторних палив. Привабливішим напрямом досліджень і розробок є перероблення *n*-алканів бензину у високооктанові компоненти, а саме, в ізоалкани, ароматичні вуглеводні, олефіни, кисневмісні сполуки. Отримані речовини можна розглядати або як високоякісне моторне паливо, або як високооктанові компоненти моторних палив, або як сировину для отримання високоякісних компонентів моторних палив, наприклад олефінів для алкілування алканів, та метанолу для отримання метил-трет-бутилового етеру (МТБЕ), диметилового етеру (ДМЕ) та ін.

В Україні така ситуація має надто гострий характер. Це викликано значною залежністю (до 80 %) економіки країни від імпорту нафти та нафтопродуктів. Стан у галузі нафтохімії та нафтопереробки загалом характеризується як критично депресійний. Враховуючи те, що можливості конструкторів і проектувальників з параметричної та структурної оптимізації існуючих виробництв майже вичерпані, особливу увагу слід звернути на використання альтернативних способів переробки вуглеводнів, таких як кавітаційна та фотокаталітична конверсії. Використання цих способів дозволяє відмовитися від таких стадій виробництва, як конверсія, піроліз, ізомеризація. Тобто, такі способи будуть характеризуватися економічною ефективністю (деструктивні процеси становлять майже 50 % собівартості) та поліпшеними екологічними показниками (майже цілком виключається викид димових газів).

Таким чином, розроблення, удосконалення та розвиток технологій отримання високооктанових компонентів моторних палив через перетворення *n*-алканів у ізоалкани, оксигенати та ароматичні вуглеводні кавітаційною та фотокаталітичною конверсією є актуальною науково-прикладною проблемою.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась згідно з планами наукових досліджень кафедри хімічної інженерії та екології факультету інженерії Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля та Українського науково-дослідного та навчального центру хімотології і сертифікації паливно-мастильних матеріалів і технічних рідин Національного авіаційного університету в межах науково-дослідних проектів №182-ДБ18 «Підвищення експлуатаційних характеристик палив для газотурбінних двигунів, безпеки авіаційного транспорту та його екологічності» (номер державної реєстрації 0118U003369), «Пряма конверсія метану в метанол у «м'яких» умовах» (номер державної реєстрації 0114U002876), «Кавітаційна технологія підвищення якості моторних палив» (номер державної реєстрації 0114U002875). У цих роботах здобувач брав безпосередню участь як керівник і відповідальний виконавець.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є наукове обґрунтування раціональних способів отримання високооктанових компонентів з *n*-алканів для вітчизняного виробництва моторних палив з поліпшеними екологічними та економічними показниками.

Для досягнення мети вирішувалися такі завдання:

- вивчення, аналіз та випробування експериментально способів перетворення *n*-алканів у високооктанові компоненти моторних палив;
- обґрунтування способу прямої конверсії *n*-алканів у високооктанові компоненти моторних палив;
- визначення основних факторів та раціональних умов кавітаційного перетворення вуглеводнів для коригування властивостей автомобільного бензину;
- вивчення механізмів та способів модифікації складу бензинів синтезованими високооктановими компонентами з використанням нетрадиційних способів;
- розроблення проектів технологічних схем;
- експериментальне випробування запропонованих технологічних схем;
- виконання економічного обґрунтування запропонованих технологічних схем.

Об'єкт дослідження – синтез високооктанових компонентів моторних палив на основі активації *n*-алканів гідроксильним радикалом.

Предмет дослідження – технологічні аспекти та принципи конверсії *n*-алканів у високооктанові компоненти моторних палив.

Методи дослідження. Експериментальні дослідження виконувалися за стандартними методиками аналізу. З метою вивчення структури індивідуальних молекул використані напівемпіричні (AM1, PM3) і неемпіричні (HF, MP2, метод функціоналу щільності DFT), квантово-хімічний та хроматографічний методи аналізу. Розрахунки виконані в програмі Nuclech 8.0.7 і уточнені в програмі GAUSSIAN. Розрахунки параметрів кавітаційного реактора та математичних моделей виконані у пакеті програм Maple 14.

Наукова новизна отриманих результатів. У роботі запропоновані процеси конверсії низькооктанових *n*-алканів у високооктанові компоненти моторних палив кавітаційною та фотокаталітичною конверсією, а також процес отримання нітратної кислоти з молекулярного азоту.

Наукову новизну визначають такі теоретичні та експериментальні результати досліджень:

- обґрунтовано, що ОН-радикал є ефективним активатором перетворення *n*-алканів у метильний радикал з подальшим синтезом високооктанових компонентів моторних палив за радикальним механізмом. Доведено, що процес відбувається зі зниженим значенням енергії активації ($E_a = 8$ кДж/моль), що дозволяє характеризувати його як енергоефективний порівняно з активацією атомарним воднем ($E_a = 40$ кДж/моль) або киснем ($E_a = 240$ кДж/моль);

- доведено можливість застосування та перспективу для промислової реалізації способів створення генератора ОН-радикалів: фотодисоціація ОН- вмісних сполук у близькому УФ діапазоні (250–400 нм) та у видимому діапазоні; термічне розкладання H_2O_2 ($T \geq 573$ К); динамічна кавітація H_2O_2 ;

- вперше досліджено вплив енергетичних параметрів процесу кавітації водного розчину на ефективність утворення ОН- радикалів. Визначено оптимальні значення параметрів процесу, за яких досягається максимальна ефективність кавітаційного реактора. Визначено залежність тиску після форсунки від швидкості потоку та складено математичну модель;

- вперше обґрунтовано технологію кавітаційної конверсії *n*-алканів в ізоалкани, ароматичні вуглеводні та оксигенати як високооктанові компоненти моторних палив із застосуванням як ефективного генератора ОН-радикалів процесу динамічної кавітації перекису водню;

- встановлено, що без перекису водню відбувається кавітаційна конверсія *n*-алканів низькооктанових бензинів в ізоалкани та ароматичні вуглеводні, а при додаванні в систему перекису водню – в ізоалкани, ароматичні вуглеводні та оксигенати;

- встановлено оптимальні значення параметрів процесу кавітаційної переробки газоподібних *n*-алканів та низькооктанових бензинів у високооктанові компоненти моторних палив, що дозволило збільшити ступінь конверсії *n*-алканів у метанол до ~ 10 %, а під час перероблення низькооктанових бензинів збільшити октанове число (ОЧ) вихідного бензину на ~ 10–12 од.;

- розвинено уявлення про метод фотохімічної конверсії алканів у метанол у паровій фазі (Огура-Катаоке) через додавання в систему «алкан – водяна пара» пари нітратної кислоти (діоксиду нітрогену), що дозволило удосконалити та здійснювати процес у «м'яких» умовах в УФ-діапазоні (у видимому світлі), а також збільшити ступінь конверсії до 3 % та зменшити енерговитрати;

- запропоновано механізм фотохімічної конверсії. Показано, що процес відбувається в чотири стадії, при чому лімітуючу стадію процесу – взаємодію метильного радикалу з молекулою води можна суттєво пришвидшити введенням у систему діоксиду нітрогену. Це визначило роль, склало підставу та дозволило класифікувати даний процес як фотокаталітичний. Це також зумовило формулювання обґрунтованого висновку про те, що продуктами фотокаталітичної конверсії також можуть бути метанол і нітратна кислота;

– дістали подальшого розвитку процеси фіксації атмосферного азоту за механізмом Нагієва (окиснення у парах H_2O_2 до N_2O) та Караваєва (окиснення в парах нітратної кислоти до NO_2) їх об'єднанням. Це сприяло розвиненню знань та запропонованню нового способу отримання нітратної кислоти як каталізатора в умовах фото-автокаталітичної конверсії *n*-алканів у високооктанові компоненти моторних палив та відмовленню від аміаку та природного газу під час отримання нітратної кислоти.

Практичне значення отриманих результатів. Практична цінність результатів досліджень полягає в тому, що в роботі розроблені конструкції реакційних апаратів, технологічні схеми лабораторних і напівпромислових установок, що реалізують запропоновані кавітаційну та фотоавтокаталітичну технології перетворення *n*-алканів у високооктанові компоненти моторних палив, а також спосіб отримання нітратної кислоти з атмосферного азоту.

Визначені оптимальні значення параметрів фотоавтокаталітичного процесу: співвідношення витрат «водна пара – газ» – 1:1, концентрація нітратної кислоти у воді, що подається на випар – 5 %, потужність джерела УФ-випромінювання для лабораторної установки 100 Вт, а для напівпромислової 1000 Вт.

Визначені оптимальні значення параметрів процесу фотохімічної конверсії: співвідношення витрат «водна пара – газ» – 1:1, концентрація діоксиду нітрогену в газі, що подається на конверсію, – 5 %, потужність джерела УФ-випромінювання 20 Вт.

Вперше запропоновано отримання високооктанових компонентів моторних палив безпосередньо з *n*-алканів динамічною кавітацією їх з перекисом водню, що дозволило зі ступенем конверсії ~ 10 % переробляти шахтний метан, пропан-бутановий газ, а також підвищувати ОЧ низькосортних бензинів до 12 од. Визначені оптимальні параметри кавітаційної конверсії: тиск перед форсункою 19 МПа, співвідношення *n*-алкан (бензин) – водний розчин перекису водню 10:1, концентрація перекису водню у водному розчині 5–10 %.

Результати теоретичних досліджень і експериментальних випробувань на базі НВП «ІНТЕКО» і ТОВ «Хімотехнологія» (м. Сєверодонецьк) створили підстави для формулювання висновку про економічну ефективність запропонованих технологій, адже собівартість продуктів переробки зменшується майже вдвічі. Крім того, через відмову від парової конверсії *n*-алканів, суттєво зменшуються енерговитрати. Так, при модифікації низькосортних бензинів кавітаційним способом собівартість збільшується лише на 0,01 у.о./л при значному збільшенні ОЧ, а під час перероблення шахтного метану або попутного нафтового газу собівартість отриманого метанолу становить 232 у.о./т. Очікуваний річний економічний ефект від упровадження запропонованої кавітаційної установки складає 254 000 у.о., а фотоавтокаталітичної – 106 000 у.о.

Практична значущість роботи супроводжується екологічними ефектами, що полягає в тому, що запропоновані технології створюють можливість переробляти шахтний метан, попутний газ, біогаз у метанол, мінімізувавши викиди парникових і токсичних газів у навколишнє середовище.

Корисність і новизна роботи підтверджена 11-ма патентами та трьома актами впровадження.

Результати роботи впроваджені у виробничі процеси НВП «ІНТЕКО» (м. Северодонецьк) і ТОВ «Хімтехнологія» (м. Северодонецьк) та в навчальний процес підготовки фахівців за освітніми ступеннями «Бакалавр» і «Магістр» кафедри хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» під час викладання дисциплін: «Основи технології переробки горючих копалин», «Перспективні технології та устаткування виробництв переробки горючих копалин».

Особистий внесок здобувача. Основні наукові положення, що містяться в дисертації, отримані автором самостійно. Критичний аналіз літературних джерел, теоретичні та експериментальні дослідження виконано особисто, а розробки впроваджено за безпосередньої участі автора.

Внесок автора під час отримання наукових результатів, викладених у дисертації, полягає в критичному аналізі літератури за темою роботи, вивченні існуючих і розробленні нових способів модифікації моторних палив, участі у складанні програмних досліджень та їх виконанні, узагальненні отриманих результатів, написанні наукових статей, а також особистих доповідей на конференціях і семінарах. Усі експериментальні та розрахункові роботи автор виконував особисто. Постановка завдань досліджень здійснювалася спільно з науковими консультантами – д.т.н., проф. С. В. Бойченком; д.х.н., проф. І. І. Захаровим. У обговоренні результатів брали також участь д.х.н., проф. М. Ф. Тюпало; д.т.н., проф. М. А. Глікін; к.т.н., доц. П. Й. Єлісеєв; к.т.н., доц. М. Г. Лорія; к.т.н., доц. В. В. Мілоцький; к.т.н., доц. В. О. Носач. Усі дані систематизовано й проаналізовано особисто автором.

У працях, виконаних у співавторстві, автору належить: у роботах [1, 2] планування експерименту, аналіз результатів і формування висновків; у роботах [3, 4] – розроблення методики та алгоритму визначення інтенсивності УФ-випромінювання та коефіцієнта поглинання; у роботі [5] – розроблення експериментальної установки та експериментальне підтвердження результатів; у роботі [9] – розроблення математичної моделі та формування висновків; у роботах [10–12, 20–22] – розроблення реакційних апаратів, технологічних схем, планування експериментів і формування висновків; у роботах [14, 16, 17] – аналіз літературних джерел, участь у формуванні висновків; у роботах [15, 18] – конструкція реактора та технологічна схема, участь в експериментальних дослідженнях і аналізі експериментальних даних; у роботі [19] – участь у розробленні системи моніторингу та в написанні статті; у роботах [23–32] – участь у постановці проблеми, у розрахунках, у розробці реакційних апаратів і технологічних схем, у виконанні експериментів і аналізі результатів експериментів; у роботах [33, 35–37, 39–41] – участь у розробленні способів і в оформленні патентів; у роботах [34, 38, 42, 43] – участь у розробленні конструкцій апаратів і технологічних схем, у оформленні патентів.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були представлені й обговорені на конференціях всеукраїнського й міжнародного рівнів: «Застосування лазерів у медицині й біології» (Луцьк, 2006), Міжрегіональні проблеми

екологічної безпеки (Одеса, 2007), «З'їзд екологів» (Вінниця, 2006, 2009, 2011, 2013), конгрес екологів (Одеса, 2007), «Сучасні проблеми фізичної хімії» (Донецьк, 2009, 2013), МНТК «Технологія» (Северодонецьк, 2006–2013 pp.), «Стратегія якості у промисловості та освіті» (Варна, 2010–2013), «Advanced Materials Research» (Китай, 2013), «Сучасна фізична хімія» (Росія, Туапсе 2012, 2013), «Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і стабільний розвиток» (Київ, 2010), VI Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хімматології. Теорія і практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів» (Київ, 2017).

За результатами роботи було зроблено доповідь в Інституті проблем нафтохімії НАН Азербайджану (м. Баку).

Публікації. Основні результати дисертації викладені в 59 публікаціях, у тому числі 2 статті опубліковано як розділи колективної монографії [1, 2], 30 наукових статей – у фахових виданнях, з яких 6 одноосібних [6, 7, 8, 11, 13, 14] та 10 – у виданнях, що входять до міжнародних науково-метричних баз [23 – 32], 15 тез доповідей на українських і міжнародних конференціях і симпозіумах [44 – 59], 10 патентів України на корисну модель [33, 34, 36 – 43], 1 закордонний патент на винахід [35].

Обсяг й структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 361 сторінці, складається зі вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних джерел і 15-ти додатків. Обсяг основного тексту дисертації становить 307 сторінок. Робота ілюстрована 38 таблицями та 78 рисунками. Список використаних джерел містить 302 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано вибір і актуальність теми дисертаційної роботи, висвітлено сучасний стан проблеми, сформульовано мету й завдання дослідження, представлено наукову новизну й практичну цінність роботи, визначено предмет та об'єкт дослідження, висвітлено внесок автора у публікації за темою.

У першому розділі наведено характеристики сучасних моторних палив, показано, що некондиційний бензин може бути перетворений у товарний або додаванням високооктанових компонентів, або модифікацією його низькооктанових складових, таких як *n*-алкани, у високооктанові (ізоалкани, ароматичні та кисневмісні вуглеводні). Показано, що серед високооктанових компонентів моторних палив використовується як метанол, так і етери, що можна отримати з метанолу. Оцінена річна потреба України в метанолі як сировини для високооктанових компонентів моторних палив.

В Україні з 2016 р. діє стандарт Євро 5. Відповідно до нового стандарту ДСТУ 7687:2015 автомобільний бензин марок А-95 та А-98 може містити до 3 % метанолу та до 15 % етерів, що можуть бути отримані з метанолу. У світі набувають поширення моторні палива, що є сумішшю традиційного бензину та спирту. Це, наприклад, моторні палива М15, М85 та М100, що містять відповідно 15 %, 85 % та 100 % метанолу. При цьому перероблення бензинових двигунів і звичайних заправ-

них станцій майже непотрібне. Так, сьогодні в США експлуатується понад 150 000 автомобілів, що працюють на метанольному паливі. Поки найбільшого поширення машини, що працюють на метанольному паливі, отримали в США, Канаді, Бразилії та Китаї. Також слід зазначити, що метанол, на відміну від природного та нафтового газу, зберігати та транспортувати значно легше, дешевше й безпечніше. Отже, метанол слід розглядати не тільки як цінний сировинний продукт, з якого можна отримати велику кількість органічних сполук, а і як високоякісне паливо, високооктановий компонент моторних палив та речовину, в якій можна зберігати енергію вуглеводнів.

В Україні потреба в метанолі та високооктанових етерах, що можуть бути отримані з метанолу, сьогодні дуже значна й задовольняється імпортуванням їх з Росії, Білорусі, Литви, Румунії та інших країн. Єдиним виробником метанолу в Україні є ПрАТ «Севєродонецьке об'єднання «АЗОТ». Технологія виробництва метанолу на цьому заводі є застарілою, що не дає можливості вітчизняному виробнику при суттєвому здорожчанні природного газу забезпечити конкурентоспроможну ціну. Внаслідок цього підприємство з 2014 р. не працює, а Україна стала цілком залежною від закордонних постачальників метанолу. Ця ситуація призводить до посилення енергетичної залежності нашої країни і є вкрай небезпечною.

Аналіз сучасних робіт у галузі переробки вуглеводнів вказує на те, що на сьогодні виконуються активні спроби реалізувати пряму конверсію алканів, а саме метану, пропану та бутану як найбільш поширених представників цього класу вуглеводнів у природних покладах, у спирти, переважно в метанол. Реалізація технології конверсії *n*-алканів у високооктанові компоненти моторних палив, зокрема в метанол, дозволить розв'язати комплексну задачу: покращити якість уже отриманого моторного палива, насамперед бензину; переробити газоподібні відходи нафтопереробних підприємств, попутний газ, шахтний метан у метанол, що надалі може бути використаний як паливо або компонент палива, або як сировина для отримання, наприклад, МТБЕ, ДМЕ, синтетичного бензину або мастил.

У світі активно виконуються роботи, спрямовані на оптимізацію існуючих технологічних схем отримання метанолу та на пошук нових більш ефективних каталізаторів синтезу метанолу. Ці заходи сприяють скороченню витрат сировини й матеріалів на випуск одиниці продукції, що зрештою приводить до зменшення собівартості продукції на 10–20 %. Однак при істотному розриві у вартості природного газу, що є основною сировиною для переважної більшості хімічних виробництв, від 50 дол. США за 1000 м³ у країнах Азії й Близького Сходу до 300–500 дол. США за 1000 м³ у Європі, можливості технологічної і параметричної оптимізації технологічних схем не дозволять європейським виробництвам метанолу на рівних конкурувати з виробниками, що мають доступ до дешевого газу, такими як Катар, Тринідад, Чилі, Малайзія тощо. У сучасних економічних умовах стає доцільним будівництво метанольних заводів-гігантів за класичною схемою потужністю в 1 млн т/рік і більше безпосередньо в містах видобутку вуглеводнів та подальше транспортування споживачам вже готового метанолу.

Більшість сучасних технологічних схем виробництва органічних продуктів, у тому числі й метанолу, побудовано на одержанні синтез-газу паровою конверсією метану, що відбувається за температури ~ 1120 К і тиску 4 МПа. Така стадія є найбільш енерговитратною у виробництві продуктів органічного синтезу й багато в чому визначає їх собівартість. Постійне зростання вартості вуглеводневої сировини й передусім природного газу, призводить до того, що ці виробництва стають нерентабельними. Одне з технологічних нововведень останнього часу – створення сполученого виробництва амоніаку й метанолу. Слід зазначити, що можливості конструкторів і проектувальників з удосконалення існуючих технологій майже вичерпані.

У зв'язку із цим актуальними стають роботи, спрямовані на розроблення нових енергоефективних і екологічно чистих технологій. До основних напрямів пошукових робіт слід віднести роботи, спрямовані на пряме перетворення алканів у кисневмісні продукти, наприклад, у спирти, і атмосферного азоту в його оксиди з метою подальшого одержання нітратної кислоти й нітратовмісних речовин.

Відомо, що алкани з фізико-хімічної точки зору є «пасивними» речовинами за атмосферного тиску і температури ~ 373 К. Причиною «пасивності» є наявність лімітуючої стадії активації молекули алкану – дисоціації насиченого зв'язку С-Н. Наприклад, енергія активації при розриві С-Н- зв'язку в метані становить істотну величину для різних активаторів і сенсibilізаторів. Для подолання цього бар'єру до молекули метану необхідно підвести енергію ззовні, наприклад, підвищуючи температуру або створюючи дуже високий тиск. Поряд із цим, метильний радикал $\bullet\text{CH}_3$ є дуже реакційно активною часткою. Так, наприклад, реакція взаємодії метану та води (водяної пари) є термодинамічно забороненою, а реакція метильного радикала з молекулою води – термодинамічно дозволеною та протікає навіть за кімнатної температури й атмосферного тиску.

Огляд сучасних робіт із синтезу метанолу вказує на те, що дослідники намагаються винайти спосіб синтезу метанолу напряму, оминаючи стадію конверсії метану в синтез-газ. Одним із перспективних напрямів у технології синтезу метанолу є технологія неповного окиснення метану. Цей процес будується на активації молекули метану киснем (енергія активації молекули метану киснем становить величину ~ 240 кДж/моль) і протікає за температури ~ 873 К. Недоліком цього способу є невисокий вихід метанолу та те, що окрім метанолу отримується ще низка кисневмісних сполук. Тобто продукти процесу слід піддавати ректифікації.

Іншим дуже цікавим напрямом досліджень є запропонована майже 30 років тому японськими дослідниками Огура і Катаоке фотохімічна конверсія метану в метанол, що відбувалася у присутності водяної пари при опроміненні жорстким УФ (185 нм). Основним недоліком цього способу є низький ступінь конверсії метану в метанол (менше 0,1 %) та майже неможлива практична реалізація способу у промислових масштабах через розташування джерела опромінення в середині реакційного апарату. Огляд робіт за цим напрямом вказує на те, що дослідники намагалися знайти каталізатор, що створив би можливість перевести процес у область близького УФ-випромінювання та збільшити ступінь конверсії. Однак будь-якого значущого

результату вони не досягли. Цікавим у цьому процесі є те, що активація метану проводиться гідроксильним радикалом.

Для реалізації процесу конверсії алканів у метанол у «м'яких» умовах необхідно активувати молекулу алкану C_nH_{2n+2} і одержати з нього алкільний радикал $\bullet C_nH_{2n+1}$. Аналіз наукових і патентних робіт із переробки природного газу вказує на те, що наразі уживають активні спроби пошуку способів активації метану й переведення його, наприклад, у метильний радикал, реакційна здатність якого значно перевершує реакційну здатність метану. Таким чином, для реалізації багатьох перспективних розробок у галузі переробки вуглеводнів, у тому числі й технології «прямої» конверсії алканів у метанол, необхідно реалізувати у промислових умовах процес активації алканів у «м'яких» умовах (атмосферний тиск, температура ~ 373 K).

Проведено аналіз відомих способів активації алканів на прикладі метану в «м'яких» умовах і вибір найбільш ефективного способу активації метану для реалізації «прямої» конверсії метану в метанол.

Реалізувати прямий фотоліз метану, що протікає в області жорсткого УФ-випромінення, в промислових масштабах технічно неможливо, а використовувати фотосенсибілізацію ртуттю не можна через надзвичайну небезпечність її пари.

При активації метану молекулярним киснем енергетичний бар'єр становить ~ 240 кДж/моль. Цей процес добре вивчений та покладений в основу технології одержання метанолу неповним окисненням метану.

Відомо, що метан у верхніх шарах атмосфери Землі взаємодіє з гідроксильним радикалом з утворенням метильного радикала й молекули води. На основі цих уявлень японськими вченими Огура й Катаоке реалізована фотохімічна конверсія метану в метанол у парах води за температури ~ 373 K і атмосферного тиску. Продуктами реакції в цих умовах є метанол і водень. Слід зазначити, що процес є термодинамічно забороненим ($\Delta_r G^\circ_{298} = +116,8$ кДж). Джерелом гідроксильних радикалів у цьому процесі є процес фотохімічного розкладання води на гідроксильний радикал і атомарний водень. Результати розрахунків основних термодинамічних параметрів цієї реакції наведені в дисертації. Енергія активації метану гідроксильним радикалом є на порядок меншою енергії активації метану молекулярним киснем. Розрахована енергія активації метану гідроксильним радикалом $E_a = 8,2$ кДж/моль добре відповідає експериментальному значенню $E_a = 15,1$ кДж/моль і відбиває добре відому методичну похибку методу DFT по недооцінці енергетичних бар'єрів реакцій. Зазначимо, що розрахована енергія активації метану атомарним воднем $E_a = 40,0$ кДж/моль (розрахована в роботі) й киснем ($E_a \sim 240,0$ кДж/моль) суттєво вище, ніж при активації гідроксильним радикалом.

Аналізуючи результати експериментальних і теоретичних досліджень реакцій активації алканів, можна визначити, що активація гідроксильним радикалом найбільш ефективна, тому що характеризується дуже низькою ($E_a \sim 8\text{--}15$ кДж/моль) енергією активації, а процес синтезу кисневмісних компонентів моторних палив на основі цього процесу буде характеризуватися «м'якими» умовами й мінімальними енерговитратами. Отже, для ефективного протікання процесу прямої конверсії метану (алканів) у кисневмісні компоненти моторних палив необхідне стійке джерело

гідроксильних радикалів. Реалізація в промислових масштабах процесу активації алканів дозволить відмовитися від стадії одержання синтез-газу, що під час виробництва GTL («gas-to-liquid») – продуктів становить від 50 до 75 % вартості кінцевого продукту, а отже, суттєво скоротити собівартість продукції, що продукується.

Серед методів, що можна використовувати для промислового одержання стабільного генератора гідроксильних радикалів, слід звернути особливу увагу на одержання радикалів механічним впливом і впливом електромагнітних полів на речовини, що містять ОН групи. Окремо слід виділити радіоліз, фотоліз в УФ, видимому й інфрачервоному діапазонах довжин хвиль і коронний розряд.

Аналіз усіх наведених методів (рис. 1) дозволив дійти висновку, що найбільш перспективними напрямками для реалізації генератора гідроксильних радикалів для реалізації процесу прямої конверсії алканів у високооктанові компоненти моторних палив є: фотоліз кисневмісних сполук в УФ і видимій областях спектра (дією електромагнітних полів) – для процесів, що протікають у парогазовій фазі; ультразвукова й динамічна кавітація (механічний вплив) – для процесів, що протікають у рідкій фазі.



Рис. 1. Способи одержання гідроксильного радикала впливом на сполуки, що містять ОН-групи

Аналіз можливих фотохімічних реакцій одержання гідроксильного радикала шляхом фотолізу кисневмісних сполук у «м'яких» умовах (рис. 2) дозволив виділити такі перспективні напрями: фотоліз нітратної кислоти, що відбувається у близькому УФ-діапазоні ($\lambda \sim 330$ нм), і фотоліз суміші діоксиду нітрогену й водяної пари, що відбувається у видимій частині спектра ($\lambda \sim 420$ нм).

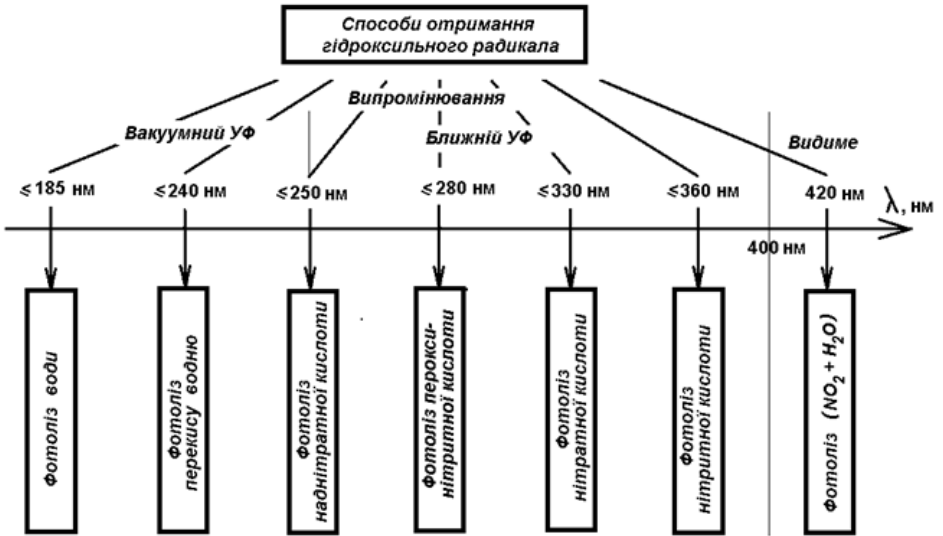


Рис. 2. Способи одержання гідроксильного радикала фотолізом

Реалізація генератора гідроксильних радикалів на основі одного із двох цих процесів дозволить при здійсненні прямої конверсії алканів у метанол, що відбувається в парогазовій фазі, винести джерело випромінювання з реактора назовні й суттєво спростити конструкцію реактора.

Щодо кавітаційних процесів, то тут слід окремо виділити динамічну кавітацію розчину перекису водню. В умовах динамічної кавітації перекис водню розкладається на два гідроксильних радикали. Крім того, в умовах динамічної кавітації відбувається змішування незмішуваних у нормальних умовах рідин, що особливо важливо при переробці рідких у нормальних умовах вуглеводнів.

На підставі цих міркувань у роботі запропоновані такі нові технології: фотоавтокаталітична технологія прямої конверсії алканів (газоподібних у нормальних умовах: C₁–C₄) в метанол у «м'яких» умовах та кавітаційна технологія прямої конверсії вуглеводнів (рідких за нормальних умов: C₅–C₁₀) у високооктанові компоненти моторних палив, у тому числі й у метанол.

У другому розділі виконано аналіз методів дослідження, застосованих у роботі, запропоновані конструкції реакційних апаратів та технологічні схеми, що реалізують запропоновані кавітаційну та фотоавтокаталітичну технології конверсії *n*-алканів у високооктанові компоненти моторних палив, виконано їх розрахунок.

Перспективним напрямом для промислової реалізації є кавітаційний спосіб конверсії *n*-алканів у високооктанові компоненти моторних палив. Рушійною силою цього процесу є динамічна кавітація водного розчину перекису водню. Для того, щоб здійснити цей процес, слід реалізувати генератор гідроксильних радикалів у кавітаційному реакторі. Щоб розробити такий реактор, проведено розрахунки

основних його параметрів. Головними з них є перепад тиску на форсунці й лінійна швидкість потоку. Основні залежності отримані й наведені в дисертації. Після аналізу отриманих результатів було зроблено висновок, що за швидкості потоку понад 140 м/с, тиск після форсунки досягає значення, за якого починається динамічна кавітація. Це значення швидкості дозволяє визначити значення діаметра форсунки. Воно становить $\sim 0,7$ мм при витраті розчину перекису водню порядку 3,2 л/хв і $\sim 1,0$ мм при витраті 7 л/хв.

Кавітаційний реактор схематично показано на рис. 3. Він складається із двох частин: верхньої 1 і нижньої 2, що з'єднано між собою фланцевим з'єднанням 3 за допомогою шпильок 9. Зверху реактор закривається кришкою 10.

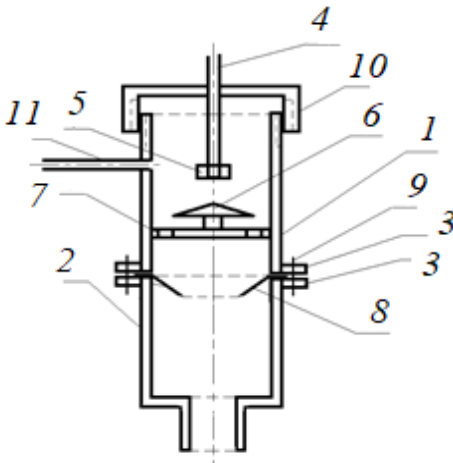


Рис. 3. Кавітаційний реактор перероблення вуглеводневої сировини:
 1, 2 – верхня й нижня частини реактора;
 3 – фланцеве з'єднання;
 4 – вхідний патрубок лінії високого тиску;
 5 – форсунка;
 6 – конусоподібна перешкода;
 7 – сітчасті грати;
 8 – дифузор;
 9 – шпилька;
 10 – кришка;
 11 – штуцер

У кришку на різьбовому з'єднанні вмонтований вхідний патрубок лінії високого тиску 4. На вхідний патрубок лінії високого тиску накручується форсунка 5. Потік рідини дроселюється й спрямовується на конусоподібну перешкоду 6. Призначення конусоподібної перешкоди – створення другої хвилі кавітації. З перешкоди 6 потік спрямовується на стінку реактора 1. Унаслідок цього потік рідини перетворюється в туманоподібну субстанцію, що дуже добре перемішується з газовим потоком вуглеводневої речовини, що подається в реактор через штуцер 11 (у випадку, якщо вуглеводнева сировина газ: метан, пропан-бутанова суміш). Утворена в такий спосіб реакційна суміш, переміщується через сітчасті грати 7 і потрапляє в середню частину реактора над дифузором 8. Призначення дифузора 8 – створення умови для конденсації рідкої фази. Рідкі й газоподібні продукти реакції відводяться з реактора через штуцер, розташований у нижній частині реактора 2, і спрямовуються на сепаратор. Реактор може працювати також і з рідкою сировиною: бензин і дизельне паливо. У цьому випадку сировина подається разом з розчином перекису водню на форсунку 5. Різьбове з'єднання кришки й вхідного патрубку лінії високого тиску

дозволить здійснити переміщення форсунки 5 відносно конусоподібної перешкоди 6 з метою визначення оптимальної для процесу кавітації відстані.

У роботі запропоновано експериментальну установку одержання високооктанових компонентів моторних палив з *n*-алканів кавітаційним способом. Схему лабораторної установки наведено на рис. 4.

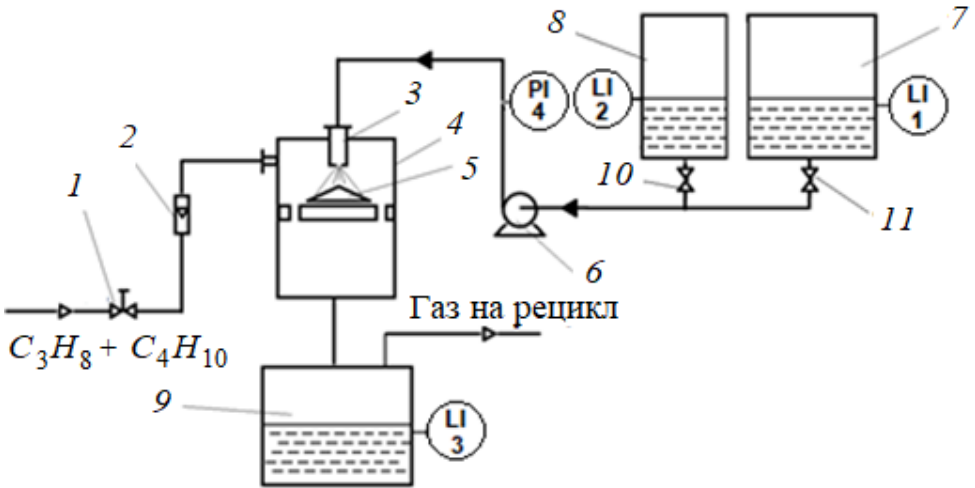


Рис. 4. Схема лабораторної кавітаційної установки:

- 1, 10, 11 – регулюючий вентиль; 2 – ротаметр; 3 – форсунка; 4 – кавітаційний реактор;
5 – конусоподібна перешкода; 6 – насос високого тиску; 7, 8 – ємності з розчином перекису водню й сировиною; 8 – ємність для продуктів реакції

При використанні як сировини вуглеводневого газу, наприклад, пропан-бутанового газу, установка працює в такий спосіб. Вихідний газ брався з балону й через редуктор подавався на лабораторну установку. Надлишковий тиск газу в мережі становив не більше ніж 0,03 МПа. Пропан-бутановий газ потрапляє в кавітаційний реактор через регулювальний вентиль 1 і ротаметр 2. Перекис водню заданої концентрації з ємності 7 насосом високого тиску 6 потрапляє на форсунку кавітаційного реактора 3. Форсунка 3 і конусоподібна перешкода 5 утворюють кавітатор. У цій кавітаційній області відбуваються реакції, описані нижче. Суміш із реактора перетікає в збірник 9, що одночасно виконує функцію сепаратора. Враховуючи, що ступінь перетворення незначний, газ, що не прореагував, із ємності 9 може бути відправлений на рецикл. Ця технологічна схема може бути використана для переробки як газоподібних вуглеводнів (як це описано вище) так і рідких вуглеводнів.

У випадку коли вуглеводні в нормальних умовах є рідинами, наприклад низькооктановий бензин, вентиль 1 кавітаційного реактора перекривається, а потік вуглеводневої сировини з ємності 8 змішується з розчином перекису водню з ємності 7 безпосередньо перед насосом високого тиску 6. Розчин перекису водню вводиться

в потік вуглеводневої рідини струминно в центр потоку за допомогою голчастого дозатора. З виходу кавітаційного реактора вуглеводнева сировина, що оброблена в такий спосіб, спрямовується на поділ у ємність 9, де відділяється вуглеводнева фаза. У випадку, якщо ступінь перетворення вуглеводневої сировини недостатній, вона може бути повторно спрямована на вхід технологічної схеми.

Для промислової реалізації запропонованої фотоавтокаталітичної конверсії алканів (газоподібних у нормальному стані) у високооктанові компоненти моторних палив у дисертації розроблено конструкцію реакційного апарата (наведено в дисертації) та технологічна установка, що показана на рис. 5.

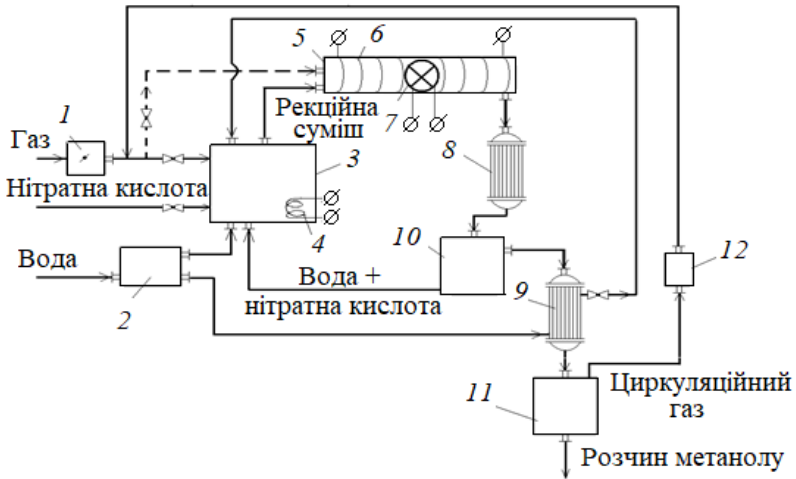


Рис. 5. Технологічна установка фотоавтокаталітичної конверсії:

- 1 – редуктор; 2 – блок підготовки води; 3 – гібридний паровий котел; 4 – електротен; 5 – реактор конверсії; 6 – електропідігрівач; 7 – джерело випромінювання; 8, 9 – холодильники; 10, 11 – збірник конденсату; 12 – компресор

До складу технологічної установки входить система регулювання тиску газу (редуктор) 1; блок підготовки води 2; гібридний паровий котел 3 (може працювати як від електрики, так і на газу), який обладнаний електричним нагрівачем 4; реактор конверсії 5, обладнаний електропідігрівачем 6 і джерелом (джерелами) УФ-випромінювання 7; холодильники 8 і 9; збірники конденсату 10 і 11; компресор газу 12.

Установка працює в такий спосіб. Газ (природний або пропан-бутановий) через систему регулювання тиску 1 після змішування з оборотним газом подається в гібридний паровий котел 3. Також у гібридний паровий котел 3 подається вода із блоку підготовки води й нітратна кислота в розрахованій кількості. Процес паротворення може відбуватися за рахунок роботи електротону 4 або через тепло спалювання газу. Із котла парогазова суміш по трубопроводу потрапляє в реактор конвер-

сії 5. Із реактора парогазова суміш надходить на охолодження й конденсацію. Процес роздільної конденсації запропоновано проводити в апаратах 8–11. Перший холодильник 8 може бути повітряним. Його завдання охолодити парогазову суміш до температури ~ 368 К. При цьому відбудеться конденсація водної пари й парів нітратної кислоти.

Конденсат водної пари й нітратна кислота відділяються від газової суміші, що містить метанол, у сепараторі 10 і потрапляє у паровий котел 3. Такий технологічний прийом дозволить значно скоротити витрати тепла (електроенергії або газу) на підігрів води до температури кипіння та забезпечити циркуляцію води й нітратної кислоти. З виходу сепаратора 10 газ, що не вступив у реакцію, метанол, що утворювався в реакторі, потрапляють на охолодження й конденсацію до холодильника 9. Холодильник 9 може бути як повітряним, так і водним. Якщо холодильник 9 є водним, то охолодження й конденсація відбуваються підігріванням води, що потрапляє до холодильника 9 зі станції підготовки води 2. Підігріта до температури ~ 323 К вода з холодильника 9 може подаватися в гібридний паровий котел 3. У цьому випадку холодильник 9 буде виконувати функцію економайзера. Це також дозволить зменшити енерговитрати на переробку вуглеводневої сировини. Суміш із холодильника 9 потрапляє в сепаратор 11, у якому відбувається відділення метанолу, що утворився в результаті конверсії, й несконденсованої після охолодження в холодильнику води. Водний розчин метанолу з виходу сепаратора 11 подається в ємність зберігання (на схемі не зазначена). Газ, що не вступив у реакцію, і діоксид нітрогену, що не перетворився в нітратну чи нітритну кислоту, подаються на вхід газового компресора 12. Компресор може приводитися в рух, наприклад, через електричну енергію. З нагнітання компресора 12 циркуляційний газ потрапляє на вхід гібридного парового котла 3, де він змішується зі свіжим газом. Свіжий газ треба подавати в кількості, відповідній до кількості газу, що перетворився в метанол. У схемі передбачена лінія подавання газу в реактор, минаючи паровий котел (на схемі відзначено пунктиром). У паровому котлі газ змішується з водною парою й парою нітратної кислоти, нагрівається до температури процесу й подається в реактор конверсії, де суміш опромінюється УФ-радіацією від джерела 7. Рівень у паровому котлі підтримується на заданому значенні подаванням до нього води зі станції 2.

Нітратна кислота, що в цьому процесі відіграє роль катализатора, при пуску установки у відповідній кількості подається в паровий котел 3. У процесі роботи технологічна схема забезпечує циркуляцію нітратної кислоти. У випадку виносу нітратної кислоти із продуктами синтезу, її концентрація підтримується на заданому рівні дозуванням кислоти в котел 3.

Важливою умовою роботи установки є якість води, що використовується для одержання пари, тому що карбонати кальцію й магнію, що присутні в ній, засмічують оптичне устаткування. Це суттєво відіб'ється на ступені конверсії вуглеводневої сировини насамперед через засмічення кварцового скла, через що відбувається опромінення газової суміші. Як блок підготовки води може бути використаний порожній циліндричний апарат, заповнений іонно-обмінними смолами. Процес є без-

перервним з поверненням на вхід установки газу, що не прореагував, і оборотної води.

Третій розділ присвячено розробленню механізмів процесів прямої конверсії *n*-алканів у компоненти моторних палив фотовокаталітичним та кавітаційним способами. Квантово-хімічними DFT-розрахунками було теоретично обґрунтовано й доведено ймовірність розроблених у роботі механізмів запропонованих процесів, розроблені моделі реакцій взаємодії молекул метану, пропану й бутану з гідроксильним радикалом, встановлено, що при фотохімічній конверсії метану в метанол лімітуючою стадією є процес взаємодії метильного радикалу з молекулою води, представлено математичну модель генератора гідроксильних радикалів і результати її дослідження. Також теоретично обґрунтовані процеси прямого окиснення молекулярного азоту.

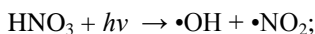
Враховуючи можливість ефективної каталітичної дії діоксиду нітрогену NO₂ у реакційному середовищі процесу фотохімічної конверсії метану, можна з використанням пари нітратної кислоти спростити проблему реалізації фотохімічного джерела гідроксильних радикалів і вдосконалити процес конверсії метану в метанол. З цією метою процес фотодисоціації пари води з генерацією радикалів •OH і •H (за методом Огура й Катаоке) слід замінити на фотодисоціацію пари нітратної кислоти з генерацією радикалів •OH і •NO₂. По-перше, при фотолізі нітратної кислоти можна генерувати гідроксильні радикали, необхідні для активації метану, при більш «м'якому» УФ-випромінюванні ($\lambda < 335$ нм). По-друге, наявність •NO₂ радикалів у реакційному середовищі дозволить суттєво пришвидшити лімітуючу стадію взаємодії метильного радикала з молекулою води в процесі конверсії метану в метанол.

Ґрунтуючись на цих уявленнях, у дисертації реалізовано процес окиснення метану в паро-газовій системі CH₄ + H₂O + O₂ ($T = 373$ К) за наявності джерела УФ-випромінювання ($250 \text{ нм} < \lambda < 335 \text{ нм}$) поза реактором і автокаталітичної дії NO₂. У загальному вигляді процес окиснення метану описується реакцією (1). Відповідно до запропонованого механізму цей процес слід характеризувати як термодинамічно дозволений процес фотовокаталітичної конверсії метану в метанол:

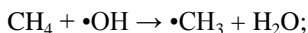


Квантово-хімічними розрахунками обґрунтовано автокаталітичний механізм утворення метанолу, що включає кілька стадій:

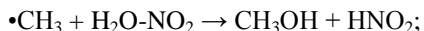
а) фотодисоціацію пари нітратної кислоти з генерацією радикалів •OH і •NO₂:



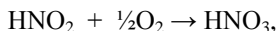
б) активацію метану OH-радикалом з утворенням метильного радикала:



в) реакцію взаємодії метильного радикала з молекулою води при каталітичній дії NO_2 :



г) реакцію окиснення нітритної кислоти в нітратну:



що завершує автокаталітичний цикл конверсії метану в метанол.

Розрахунок енергетики реакції синтезу метанолу виконувався з припущенням, що діоксид нітрогену з молекулою води утворює аддукт – $\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2$. У дисертації отримані оптимізовані структури молекулярного аддукту та перехідного стану (ПС) реакції взаємодії метильного радикала з молекулою води (у присутності NO_2), наведені результати квантово-хімічних DFT розрахунків термодинамічних величин $\Delta_r G^\circ_{298}$, $\Delta_r H^\circ_{298}$ і $\Delta_r S^\circ_{298}$ для реакції взаємодії метильного радикала з молекулою води (у присутності NO_2). Теоретично розраховане значення енергії Гіббса для цієї реакції становить $\Delta_r G^\circ_{298} = -163,3$ кДж, що відповідає експериментальному $\Delta_r G^\circ_{298} = -175,9$ кДж значенню. Як впливає з розрахунків, енергетичний бар'єр «розщеплення» молекули води метильним радикалом у присутності NO_2 становить дивно малу величину $E_a = 16,4$ кДж/моль. У цій реакції акцептором атомарного водню при «розщепленні» молекули води стає NO_2 . І водневий зв'язок $\text{HOH}\cdots\text{ONO}$ в аддукті ($\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2$) послідовно перетворюється на хімічний зв'язок у нітритній кислоті $\text{H}-\text{ONO}$.

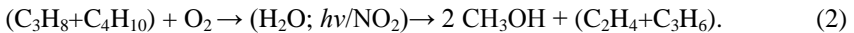
Як впливає із запропонованого механізму окиснення метану, в продуктах процесу утворюється тільки метанол, на відміну від *процесу фотохімічної конверсії метану в метанол*, де продуктом реакції є ще й молекулярний водень. Примітною особливістю запропонованого процесу є його *можливий* автокаталітичний характер. У реакції синтезу метанолу утворюється нітритна кислота HNO_2 . За температури вище кімнатної, вона є нестійкою й розпадається на моно- та діоксид нітрогену та воду. Враховуючи, що реакція окиснення монооксиду нітрогену в діоксид відбувається за будь-яких умов і в будь-яких середовищах, можна написати останнє рівняння (г) реакції окиснення нітритної кислоти в нітратну, що відповідає четвертій (заключній) стадії запропонованого процесу фотоавтокatalітичної конверсії метану в метанол.

В умовах експериментального дослідження фотоавтокatalітичної конверсії метану в метанол за температури ~ 373 К, не виявлено присутність нітрометану в продуктах реакції. Це пов'язано з можливістю фотодисоціації нітрометану за зв'язком $\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$ при УФ-опроміненні ($250 \text{ nm} < \lambda < 340 \text{ nm}$) й наступною участю радикалів $\bullet\text{CH}_3$ і $\bullet\text{NO}_2$ у каталітичному процесі утворення метанолу, а також відносно низкою температурою процесу (реакція Коновалова відбувається за температур більше ніж 413 К).

Запропонована фотоавтокatalітична конверсія дозволяє перетворювати на компоненти моторних палив, а саме на метанол, не тільки метан, а й інші алкани,

наприклад, пропан, бутан тощо. Відомо, що в процесі вторинної переробки нафти на установках каталітичного крекінгу одержують велику кількість газу, що містить пропан і бутан. Частина його йде на подальший синтез поліпропілену або поліетилену, а основна частина використовується як вуглеводневе паливо, тобто спалюється. Крім того, величезна частина пропан-бутанового газу спалюється безпосередньо в місцях видобутку (попутний газ). Враховуючи більш високу хімічну реакційну здатність пропану й бутану, порівняно з метаном, доцільно розглянути пропан-бутанову суміш як альтернативне джерело сировини в методах прямого одержання метанолу. Це дозволить не тільки підвищити ефективність процесу, але й одержати нове, більш дешеве сировинне джерело для отримання спиртів, тому що пропан-бутанова суміш практично є «відходом» у процесі нафтовидобутку.

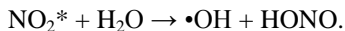
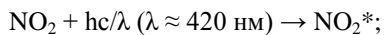
Як розвиток запропонованої ідеї в дисертації розглянуто можливість реалізувати процес прямої конверсії алканів у метанол, використовуючи видиме світло замість УФ-випромінювання. У цьому випадку замість фотолізу пари нітратної кислоти слід використати реакцію взаємодії фотозбудженої молекули NO_2 та молекули води, що відбувається при ініціюючій дії світла ($\lambda \approx 420$ нм). У дисертації запропоновано принципову схему й фізико-хімічне обґрунтування процесу прямої конверсії алканів у метанол у «м'яких» умовах у паро-газовій системі в присутності діоксиду нітрогену. У випадку, якщо як вуглеводнева сировина для цього процесу використано пропан-бутановий газ, у загальному вигляді процес описується реакцією:



Процес протікає при ініціюючому впливі джерела випромінювання видимого світла ($\lambda \approx 420$ нм), атмосферному тиску й температурі ~ 373 К. Ініціатором і каталізатором процесу є радикалоподібна молекула діоксиду нітрогену (що може додаватися, наприклад, як продукт розпаду нітратної кислоти).

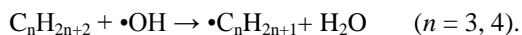
Процес протікає в декілька стадій.

а) *Отримання гідроксильного радикала.* Джерелом радикалів $\bullet\text{OH}$ у запропонованому процесі є дисоціація водної пари за наявності фотозбудженого діоксиду нітрогену NO_2^* :



У дисертації наведено розрахований перехідний стан реакції взаємодії фотозбудженої молекули діоксиду нітрогену з молекулою води, енергія активації якої оцінюється дуже малою величиною $E_a \approx 20$ кДж/моль;

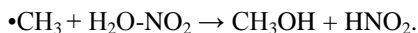
б) *Активация молекули алкану.* При взаємодії генерованого OH -радикала з молекулою алкана утворюється алкільний радикал і молекула води:



в) *Утворення метильного радикала.* Наступний гомолітичний розрив C–C зв'язку алкільного радикала з утворенням алкенів (у нашому випадку – молекул C₂H₄ і C₃H₆) і нового радикала є добре відомим радикально-ланцюговим процесом у термічному крекінгу. В умовах запропонованого процесу селективність утворення радикалів •CH₃ наближається до 100 %:



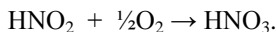
г) *Синтез метанолу* протікає як і в попередньому випадку за реакцією:



Таким чином, нами обгрунтовано, що діоксид нітрогену NO₂ дійсно є дуже ефективним акцептором атомарного водню й може суттєво пришвидшити лімітуючу стадію взаємодії метильного радикала з молекулою води під час фотохімічної конверсії алканів у метанол у «м'яких» умовах, адже розрахована енергія активації зменшилася з $E_a = 145,9$ кДж/моль до $E_a = 16,4$ кДж/моль. Крім метанолу, продуктом конверсії алкану є алкени, що можна використати для алкілування алканів з метою отримання високооктанових компонентів моторних палив.

Враховуючи викладене, можна констатувати, що використання процесу фотолізу суміші водної пари та діоксиду нітрогену, що відбувається у видимій частині спектра, як джерела гідроксильних радикалів для процесу фотохімічної конверсії алканів, є досить перспективним. Перевагою запропонованого процесу є можливість здійснити регенерацію нітратної кислоти, що протікає аналогічно описаному вище процесу

д) *Окиснення нітритної кислоти в нітратну.* Ця реакція завершує цикл каталітичної конверсії пропан-бутанового газу в метанол



Отже можна зробити висновок, що під час фотоавтокatalітичної конверсії алканів у компоненти моторних палив, а саме в метанол, двічі реалізується «розщеплення» молекули води на гідроксильний радикал і атомарний водень. На першому етапі воно є фотохімічним, на другому – хімічним. Хімічне «розщеплення» при цьому є лімітуючою стадією та може бути пришвидшене каталітичною дією діоксиду нітрогену NO₂.

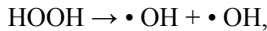
У випадку промислової реалізації запропонованої в дисертації фотоавтокatalітичної конверсії алканів у компоненти моторних палив, особливо в місцях видобутку, використання товарної нітратної кислоти (діоксиду нітрогену) призведе до суттєвого здорожчання метанолу. Найбільш доцільно було б отримувати нітратну кислоту (діоксид нітрогену) безпосередньо на місці експлуатації установки з атмосферного азоту. Напрямок реалізації прямого окиснення атмосферного азоту в діоксид нітрогену, а потім і в нітратну кислоту відкривають процеси азотфіксації, запропоновані Т. М. Нагієвим та М. М. Караваєвим.

У дисертації обґрунтовано процес окиснення молекулярного азоту в парі пероксиду водню за температури ~ 800 К (запропонований Т. М. Нагієвим, Азербайджан) та доведено можливість взаємодії пероксидного радикала в збудженому стані з молекулярним азотом з утворенням закису нітрогену – «ефект Нагієва». Процес окиснення молекулярного азоту описується загальним рівнянням

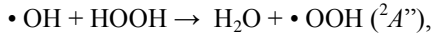


та протікає в такий спосіб:

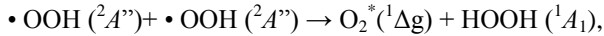
1) *термічне розкладання перекису водню* (температура ~ 800 К)



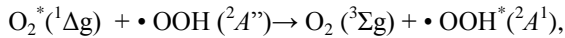
2) *взаємодія гідроксильного радикала з перекисом водню*



3) *реакція димеризації пероксидних радикалів з утворенням перекису водню й синглетного кисню*



4) *фотосенсибілізація пероксидного радикала синглетним киснем*



5) *окиснення молекулярного азоту збудженими пероксидними радикалами*

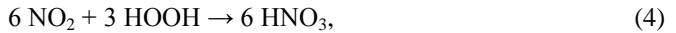


Квантово-хімічні дослідження привели до висновку, що зв'язування молекулярного азоту відбувається через утворення стійкої молекулярної структури – інтермедіату HOO-N=N-OOH . Структура й розрахунки наведені в дисертації.

Окиснення молекулярного азоту до закису нітрогену, а не до оксиду або діоксиду загалом не вирішує проблему одержання нітратної кислоти, тому що закис нітрогену не окиснюється киснем до оксиду або діоксиду нітрогену.

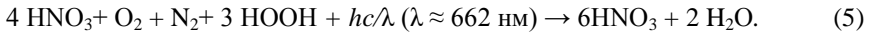
Окиснювальна здатність нітратної кислоти є надто високою. У дисертації надано обґрунтування «ефекту Караваєва» (приріст оксидів нітрогену NO_x до 25–50 % у суміші повітря й нітратної кислоти). Процес складається із семи етапів, один з яких – окиснення закису нітрогену до оксиду й діоксиду нітрогену. Таким чином, «ефект Караваєва» відкриває можливість доокиснювати закис нітрогену, що виходить у процесі окиснення молекулярного азоту за «ефектом Нагієва».

Запропоновано новий екологічно чистий спосіб одержання нітратної кислоти без використання аміаку (дорогого, токсичного продукту, для отримання якого витрачається велика кількість природного газу й енергії) із властивими йому екологічними проблемами, що поєднує в собі «ефект Нагієва» і «ефект Караваєва». Особливістю його є заключна реакція (4)



що дозволяє із шести молів утворюваного діоксиду нітрогену й трьох молів перекису водню одержати шість молів нітратної кислоти.

Загальне рівняння одержання нітратної кислоти за «методом Караваєва-Нагієва» прямим окисненням молекулярного азоту має вигляд:



Аналізуючи рівняння (5), слід зазначити, що із чотирьох молів нітратної кислоти виходить шість. Тобто система продукує $\sim 50\%$ нітратної кислоти від її вихідної кількості. Запропонований спосіб можна характеризувати як репродукцію нітратної кислоти. Технологічні параметри, необхідні для реалізації запропонованої технології отримання нітратної кислоти (діоксиду нітрогену), є цілком досяжними у промислових умовах.

Таким чином, у дисертації запропоновано комплексний підхід для створення автономної установки перероблення алканів $\text{C}_1\text{--}\text{C}_4$ у компоненти моторних палив, а саме в метанол, фотоавтокаталітичним способом безпосередньо на місці видобування.

Відомо, що починаючи з C_5 (пентан) алкани за нормальних умов є рідинами. H -алкани є невід'ємною частиною моторних палив, а саме бензинів. Вміст n -алканів $\text{C}_5\text{--}\text{C}_{10}$ у складі бензинів може сягати 30–40 %. Якість сучасних бензинів визначається їх складом. Збільшення частки n -алканів псує якісні показники моторного палива, наприклад, призводить до зменшення ОЧ. Для покращення якості моторних палив, у тому числі бензину, слід перетворити n -алкани в ізоалкани, ароматичні вуглеводні або в оксигенати, наприклад, у метанол. Для реалізації прямої конверсії n -алканів ($\text{C}_5\text{--}\text{C}_{10}$) у високооктанові компоненти моторних палив, у тому числі в метанол, найбільш раціонально реалізувати процес у рідкій фазі. Це дозволить уникнути випаровування й подальшої конденсації бензинів, що зрештою призведе до істотної економії енергії. Як генератор гідроксильних радикалів у цьому випадку пропонується процес динамічної кавітації перекису водню.

Механізм процесу активації n -алканів такий саме як і для процесу з пропан-бутановим газом. Однак, враховуючи те, що C_3H_{12} має три ізомери, а $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ сімдесят п'ять, з'являється ймовірність утворення поряд з метанолом і інших кисневмісних продуктів. Крім того, через взаємодію вуглеводневих «уламків» між собою буде також спостерігатися процес ізомеризації та утворення ароматичних сполук. Загалом цей процес можна розглядати як спосіб конверсії n -алканів у високооктанові

компоненти моторних палив (спосіб підвищення ОЧ низькосортних бензинів). Перевагою такого способу покращення якості моторних палив, а саме бензинів, є те, що компоненти, що збільшують ОЧ, не додаються до вихідного моторного палива, а отримуються в процесі його перероблення з *n*-алканів вихідного бензину, тобто саме з тієї частини цього палива, що псує його якість.

У четвертому розділі виконано аналіз запропонованої кавітаційної конверсії *n*-алканів у високооктанові компоненти моторних палив як об'єкта дослідження, визначено основні параметри цього процесу, зміна яких впливає на концентрацію метанолу на виході установки та на ступінь конверсії *n*-алканів у високооктанові компоненти моторних палив, встановлено порядок виконання експерименту, наведено результати експериментальних досліджень кавітаційної конверсії *n*-алканів (метану, пропан-бутанового газу, прямогінного бензину та легкого дистиляту) у метанол і інші високооктанові компоненти моторних палив з водним розчином перекису водню та без нього, визначені оптимальні умови проведення процесу.

Установка кавітаційної переробки вуглеводнів, розроблена під час виконання дисертаційних досліджень (див. рис. 4), здатна переробляти вуглеводні як у газоподібному, так і в рідкому стані. Результати експериментальних досліджень кавітаційної конверсії метану та пропан-бутанового газу в метанол наведені на рис. 6–9.

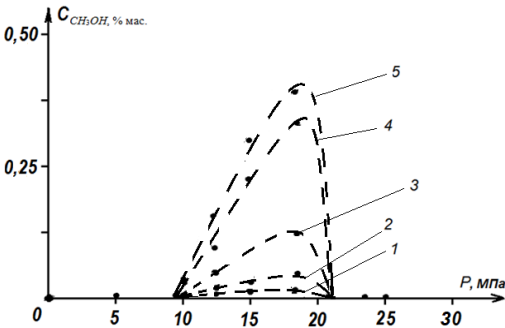


Рис. 6. Залежність концентрації метанолу від тиску при кавітаційній переробці метану для різних концентрацій H_2O_2 : 1 – 0 %; 2 – 3 %; 3 – 5 %; 4 – 10 %; 5 – 20 %

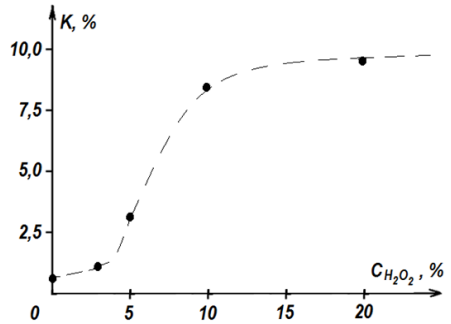


Рис. 7. Залежність ступеня конверсії метану в метанол від концентрації перекису водню при кавітаційній переробці метану

Проаналізувавши отримані результати, можна зазначити, що при тиску перед форсункою меншому за 9 МПа жодних перетворень із метаном та пропан-бутановим газом не відбувається. Пояснюється це тим, що при таких тисках у кавітаційному реакторі не досягаються умови, за яких починається кавітація перекису водню. При подальшому збільшенні тиску перед форсункою спостерігається зростання концентрації метанолу, що утворювався, на виході кавітаційної установки. Максимальна концентрація метанолу відповідає тиску в 19 МПа і становить величину від 0,05 % до 0,5 % залежно від концентрації перекису водню в розчині, що пода-

ється в кавітаційній реактор. Дослідження впливу концентрації перекису водню у водному розчині на вихід метанолу при кавітаційній переробці метану та пропан-бутанового газу дало можливість визначити, що збільшення концентрації перекису водню понад 10 % є недоцільним, оскільки не призводить до суттєвого збільшення виходу метанолу. Максимальний ступінь конверсії метану в метанол, що вдалося отримати на запропонованій кавітаційній установці, сягнув 9 %, а ступінь конверсії пропан-бутанового газу в метанол – 10 %. Пояснюється це тим, що енергія С–Н зв'язку в молекулі пропану (бутану) є ~ 10 % меншою ніж у молекулі метану. Подальше збільшення тиску розчину перекису водню перед форсункою до 21 МПа призводить до зменшення концентрації метанолу на виході установки до 0 %. Пояснюється це тим, що при тиску більшому за 19 МПа на виході форсунки частина рідини переходить у парову фазу, а відповідно, інтенсивність процесу кавітації зменшується. При тиску перед форсункою більшому за 21 МПа вся рідина після форсунки переходить у пару, що цілком виключає кавітацію і, як наслідок, утворення гідроксильних радикалів і далі метанолу.

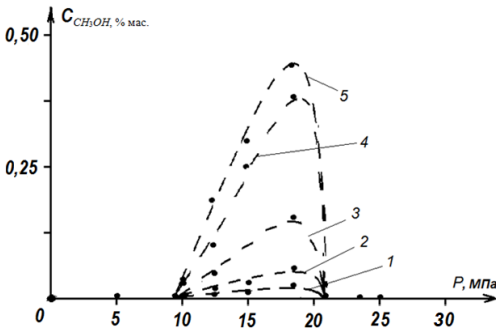


Рис. 8. Залежність концентрації метанолу від тиску при кавітаційній переробці пропан-бутанового газу для різних концентрацій H_2O_2 : 1 – 0 %; 2 – 3 %; 3 – 5 %; 4 – 10 %; 5 – 20 %

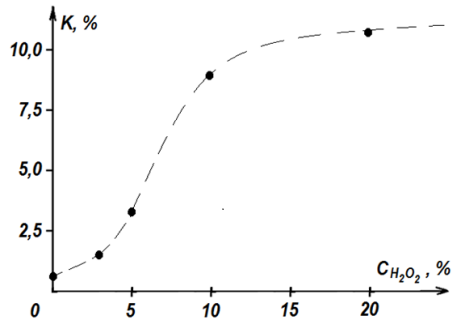


Рис. 9. Залежність ступеня конверсії пропан-бутанового газу в метанол від концентрації перекису водню при кавітаційній переробці метану

Отже, оптимальна концентрація перекису водню у водному розчині становить 10 %, а оптимальний тиск перед форсункою – 19 МПа.

Ураховуючи те, що ступінь конверсії метану (пропан-бутанового газу) не перебільшує 10 % і те, що склад газу після кавітаційної переробки майже не змінюється, доцільно використати рецикл по газу. Запропонована в роботі кавітаційна технологія конверсії метану (пропан-бутанового газу) в метанол може бути використана для перероблення шахтного метану, попутного нафтового газу, газових викидів нафтопереробних виробництв.

Розглянуті представники групи алканів, що є газами, є тільки частиною класу *n*-алканів, що використовуються як компоненти моторних палив. Важливо розгля-

нути можливість застосування запропонованого кавітаційного методу для перероблення n -алканів C_5 – C_{10} у високооктанові компоненти моторних палив.

Природним джерелом n -алканів C_5 – C_{10} є нафта. Під час перероблення сирої нафти n -алкани C_5 – C_{10} переходять у легкі фракції, у тому числі в бензини. Вміст n -алканів у прямогінному бензині, легкому дистилляті, а також у газовому конденсаті сягає 40 % і значною мірою визначає якість палива на цій стадії. Пряме перетворення n -алканів низькооктанових палив у високооктанові компоненти дозволить відмовитися від вилучення n -алканів із низькосортного палива та їх подальшої переробки. Розроблені теоретичні основи кавітаційного методу та його практичне впровадження відкривають можливість ефективної переробки n -алканів низькосортних бензинів у високооктанові компоненти моторних палив (ізоалкани, ароматичні вуглеводні, оксигенати). Через це буде відбуватися модифікація низькосортних бензинів у товарний продукт. При цьому важливо дослідити, які зміни відбуваються з вуглеводнями вихідного бензину й від яких параметрів вони залежать. Розуміння цього дозволить керувати процесом модифікації бензинів.

У дисертаційній роботі наведено результати кавітаційної переробки моторних палив (прямогінний бензин, легкий дистиллят, газовий конденсат, товарний бензин). Зміни концентрацій деяких складових бензину після кавітаційної переробки без перекису водню й з перекисом водню наведені на рис. 10–14.

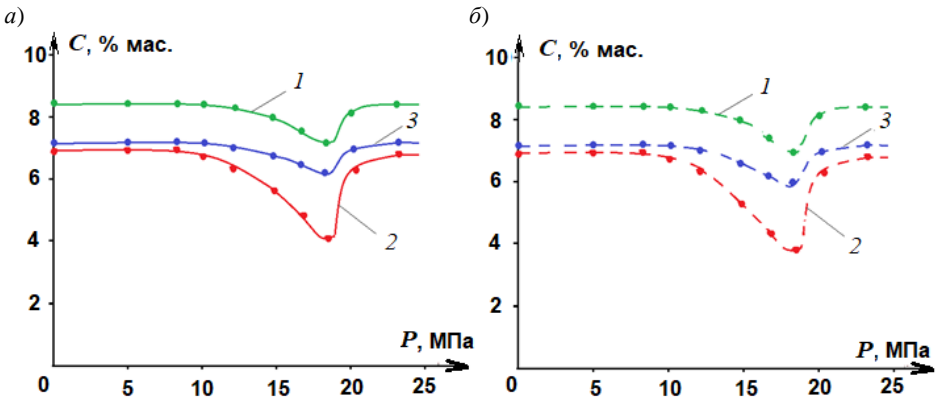
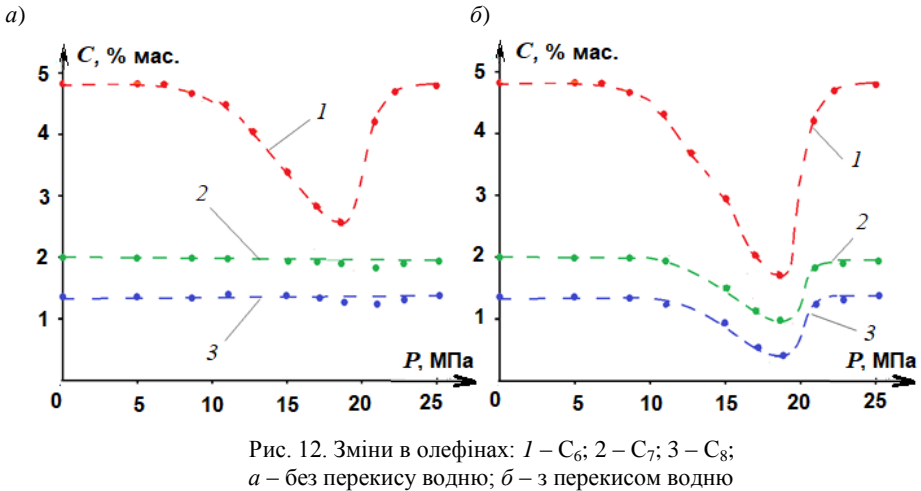
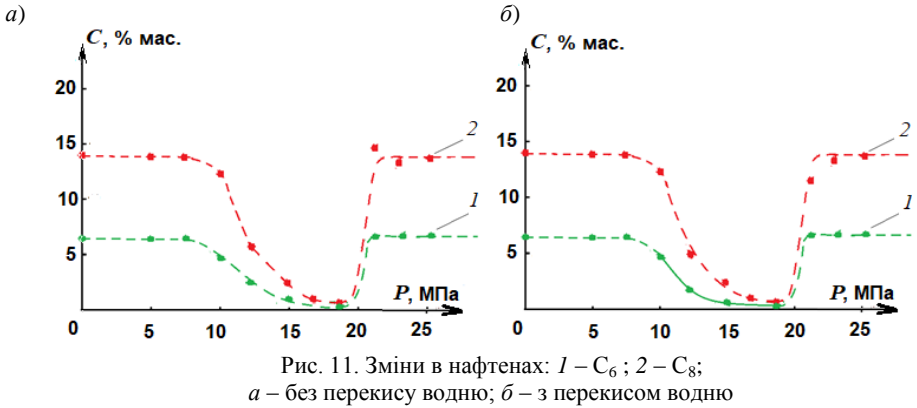


Рис. 10. Зміни в n -алканах: 1 – C_5 ; 2 – C_6 ; 3 – C_7 ;
а – без перекису водню; б – з перекисом водню

Проаналізувавши отримані результати, можна зробити висновок, що зміни в складі бензину при кавітаційній обробці без перекису водню відбуваються переважно через утворення ароматичних вуглеводнів (толуол) й ізопарафінів, а в присутності перекису водню й кисневмісних сполук, а саме метанолу, з n -алканів, олефінових і нафтенових вуглеводнів.



Підтверджується це утворенням нових сполук у кінцевому продукті (кількість піків на хроматограмі вихідного бензину становило 47, а переробленого 132). Крім того, слід зазначити, що вміст бензолу в переробленому бензині майже не змінюється й становить 1 % (мас.). Це задовольняє вимоги ДСТУ 7687:2015.

Слід зазначити, що максимальні перетворення відбуваються при тиску 19 МПа. Саме при цьому тиску відбувається найбільш інтенсивна кавітація розчину, що переробляється. При тисках менших за 9 МПа і більших за 21 МПа змін у складі бензину не визначено.

Також у роботі досліджено залежність ОЧ переробленого кавітаційним способом низькооктанового бензину від концентрації водного розчину перекису водню в суміші, що подається в реактор. Дослідження проводилися при тиску перед фор-

сункою 19 МПа і співвідношенні «бензин – розчин перекису водню» 10:1. Результати досліджень наведені на рис. 15.

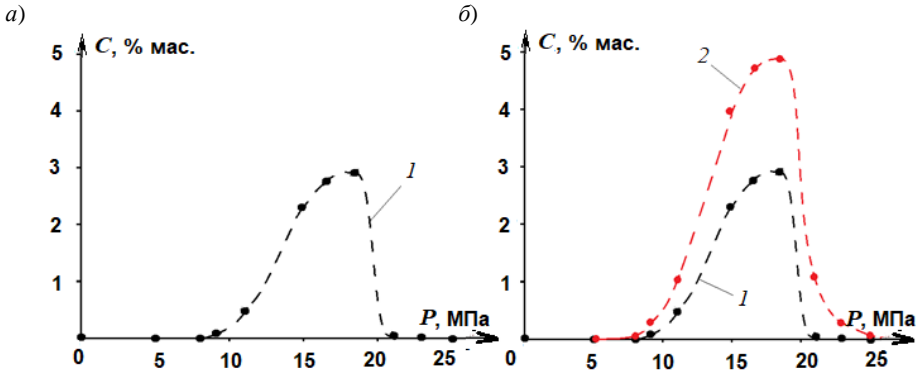


Рис. 13. Продукти перероблення: 1 – толуол; 2 – метанол;
а – без перекису водню; б – з перекисом водню

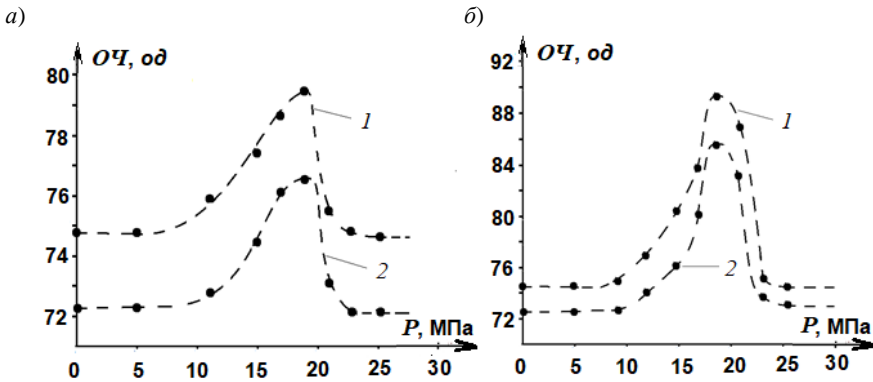


Рис. 14. Зміна ОЧ за приладом Shatox SX 200:
1 – дослідний метод; 2 – моторний метод;
а – без перекису водню; б – з перекисом водню

За результатами експериментальних досліджень оптимальною є концентрація перекису водню у водному розчині ~ 5–10 %. Подальше збільшення концентрації не призводить до зростання ОЧ переробленого бензину, крім того є вибухонебезпечним. Також досліджена залежність ОЧ числа переробленого бензину від відстані між форсункою та конусоподібною перешкодою всередині кавітаційного реактора (рис. 16). Із результатів дослідження встановлено, що оптимальною є відстань 3–5 мм.

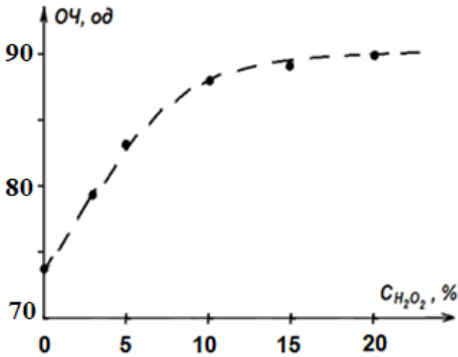


Рис. 15. Залежність ОЧ бензину (дослідницький метод) від концентрації перекису водню у водному розчині: співвідношення бензин–розчин перекису водню 10:1; тиск 19 МПа

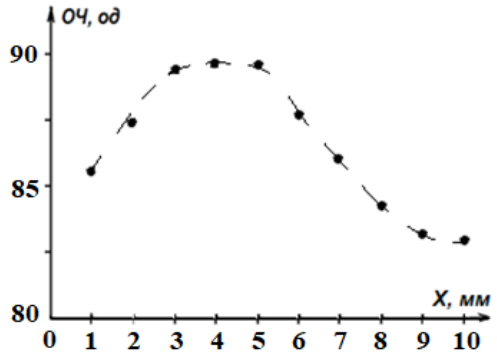


Рис. 16. Залежність ОЧ бензину від відстані між форсункою та конусоподібною перешкодою: тиск 19 МПа; концентрація перекису водню у водному розчині 10 %

Розроблені теоретичні основи кавітаційної конверсії *n*-алканів у високооктанові компоненти моторних палив, конструкції реакційного апарата та технологічної схеми, визначені оптимальні параметри запропонованого процесу дозволяють констатувати розробку кавітаційної технології прямої конверсії *n*-алканів у високооктанові компоненти моторних палив. Підбиваючи підсумки експериментального дослідження запропонованої в дисертації кавітаційної технології отримання компонентів моторних палив, слід зазначити, що в результаті кавітаційної переробки метану, пропану або бутану відбувається їх конверсія в метанол, а при кавітаційній переробці бензину, окрім метанолу, утворюються ще ізопарафіни та толуол, що й призводить до збільшення ОЧ до ~ 10 – 15 од. Зазначені експерименти показують, що запропонована кавітаційна технологія одержання компонентів моторних палив може бути використана для переробки газоподібних викидів, що містять алкани (шахтний метан, попутний газ) або для підвищення якості моторних палив. Перевагою запропонованої технології є те, що компоненти моторного палива, що покращують його якісні показники, утворюються зі складових висхідного палива. Процес кавітаційної переробки відбувається в одному апараті. Параметри процесу є цілком досяжними в промислових умовах, а продуктивність навіть розробленої лабораторної установки сягає 15 л/хв.

У п'ятому розділі виконано аналіз запропонованої фотоавтокаталітичної конверсії алканів у метанол як об'єкта дослідження, визначено основні параметри цього процесу, зміна яких впливає на концентрацію метанолу на виході установки та ступінь конверсії алканів у метанол, встановлено хід експерименту, наведено результати експериментальних досліджень фотоавтокаталітичної конверсії метану та пропан–бутанового газу в метанол у видимому та УФ-діапазонах спектра, визначені оптимальні умови проведення процесу.

Результати експериментальних досліджень фотоавтокаталітичної конверсії метану при використанні УФ-випромінювання на запропонованій установці (див. рис. 5) наведені на рис. 18–23. Як джерело гідроксильних радикалів у запропонова-

ному процесі використовувався процес фотолізу пари перекису водню та процес фотолізу пари нітратної кислоти. Концентрація метанолу в пробах, що відбиралися для аналізу із ємності *II* за відсутності УФ-опромінення за будь-яких співвідношеннях «пара – газ», наявності або відсутності перекису водню або нітратної кислоти, дорівнювала нулю.

Як впливає з аналізу рис. 17, уведення перекису водню у воду, що подається на випар, у кількості більше ніж 3–5 % сенсу не має. Зміна співвідношення «пара – газ» у діапазоні від 1:2 до 2:1 показала, що зі збільшенням кількості пари в реакційному об'ємі (а відповідно перекису водню) відбувається незначне збільшення концентрації утворюваного метанолу. Однак збільшення цього співвідношення на користь пари призведе до додаткових енерговитрат, що, як видно з рис. 18, не буде виправдано. Максимальний ступінь конверсії метану в метанол, що вдалося досягти в умовах експерименту, становив 2 % (рис.18).

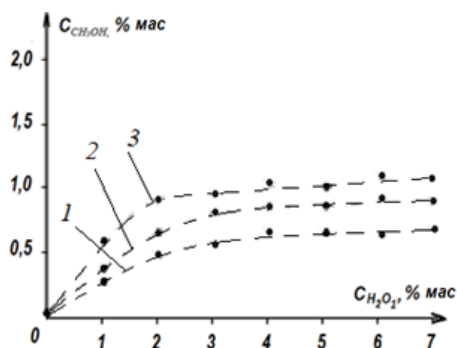


Рис. 17. Залежність концентрації метанолу від концентрації перекису водню у воді, що подається на випар (лампа ДРТ-100)

Для співвідношень «пара – газ»: 1 – 1:2; 2 – 1:1; 3 – 2:1

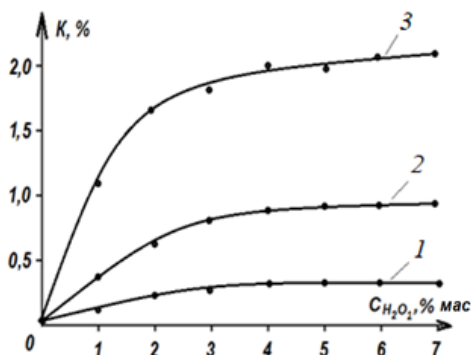


Рис. 18. Залежність ступеня конверсії метану в метанол від концентрації перекису водню у воді, що подається на випар (лампа ДРТ-100)

Як видно з рис. 19, використання як генератора ОН-радикалів процесу фотолізу парів нітратної кислоти дозволило суттєво (більше ніж утричі) збільшити вихід утворюваного метанолу. За результатами експериментів, оптимальною є концентрація нітратної кислоти у воді, що подається на випар, на рівні 5 %. Зміна співвідношення «пара – газ» на користь пари також призводить до незначного збільшення концентрації утворюваного метанолу. Максимальний ступінь конверсії метану в метанол, що вдалося досягти в умовах експерименту, становив 3,5 % (рис. 20).

Дослідження впливу потужності випромінювання УФ-джерела на концентрацію утворюваного метанолу для системи $CH_4 + H_2O + H_2O_2$ наведені на рис. 21, а для системи $CH_4 + H_2O + HNO_3$ – на рис. 22. З аналізу експериментальних даних можна зробити висновок про те, що для досліджуваної установки збільшення потужності джерела випромінювання не призводить до пропорційного зростання концентрації утворюваного метанолу.

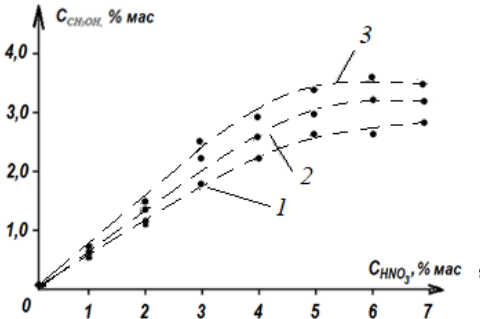


Рис. 19. Залежність концентрації метанолу від концентрації нітратної кислоти у воді, що подається на випар (лампа ДРТ-100)
Для співвідношень «пара – газ»: 1 – 1:2; 2 – 1:1; 3 – 2:1

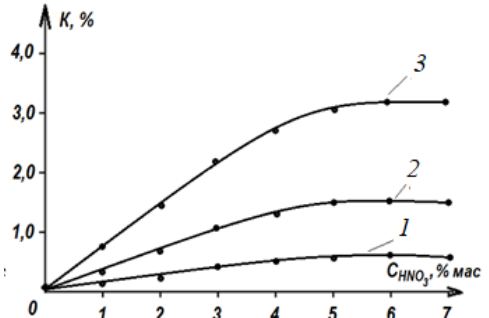


Рис. 20. Залежність ступеня конверсії метану в метанол від концентрації нітратної кислоти у воді, що подається на випар (лампа ДРТ-100)

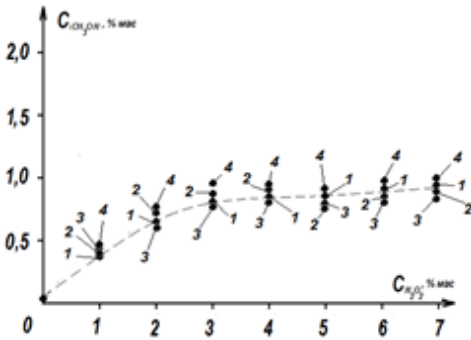


Рис. 21. Залежність концентрації метанолу, від потужності джерела УФ-випромінювання для системи $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$
1 – Ртутна лампа ДТР-100; 2 – Ртутна лампа ДТР-240;
3 – Ртутна лампа ДТР-400; 4 – Ртутна лампа ДТР-1000

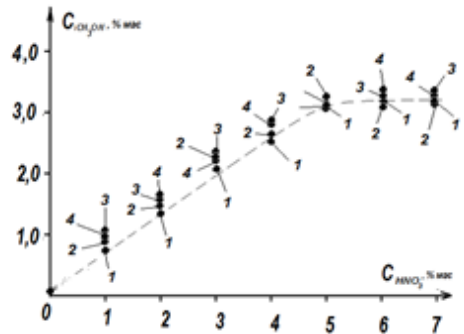


Рис. 22. Залежність концентрації метанолу, від потужності джерела УФ-випромінювання для системи $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$

Пояснюється це тим, що швидкість руху реакційної суміші усередині реактора невелика (приблизно 0,1 м/с), і світлового потоку лампи ДРТ-100 цілком достатньо для фоторозкладання перекису водню або нітратної кислоти в умовах лабораторної установки. При масштабуванні реактора лабораторної установки до напівпромислового зразка, враховуючи розміри реактора й зміну швидкості реакційної суміші в реакторі, рекомендовано використовувати лампу ДРТ-1000.

Для демонстрації можливості протікання фотоавтокаталітичної конверсії алканів у метанол у видимій частині спектра, використовуючи фотоперетворення молекули NO_2 , як вуглеводневу сировину було використано пропан-бутановий газ, а як

джерело випромінювання – кальцієву лампу потужністю 20 Вт і систему світлофільтрів, що забезпечує смугу пропускання 410–440 нм. Діоксид нітрогену NO_2 отримували в генераторі NO_2 розчиненням ошурок заліза в нітратній кислоті. Через генератор NO_2 продувався пропан-бутановий газ, що далі змішувався з водною парою й подавався в реактор. Результати досліджень наведені на рис. 23.

Проаналізувавши експериментальні дані, наведені на рис. 23, можна зробити висновок, що за відсутності NO_2 конверсія пропан-бутанового газу в метанол не спостерігається. При збільшенні об'ємної концентрації NO_2 у суміші із пропан-бутановим газом до $\sim 5\%$ спостерігається максимальна концентрація утворюваного метанолу у водному розчині в ємності 11. Слід зазначити, що, крім метанолу, інші спирти й кисневмісні сполуки у всіх наведених дослідах виявлені не були. Також не виявлений і нітрометан. Усе це дає можливість говорити про правильність викладених вище теоретичних уявлень. Максимальний ступінь конверсії, якого вдалося досягти в умовах експерименту, становив 2,5 % (рис. 24).

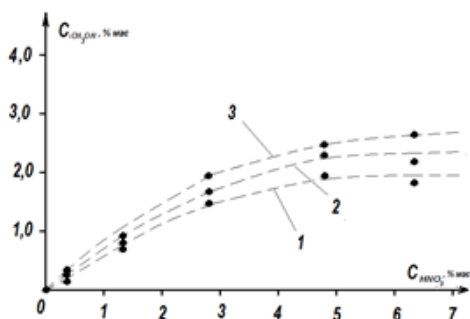


Рис. 23. Залежність концентрації утворюваного метанолу від об'ємної концентрації NO_2 у пропан-бутановому газі, що подавався на конверсію
Для співвідношень «пара – газ»: 1 – 1:2; 2 – 1:1; 3 – 2:1

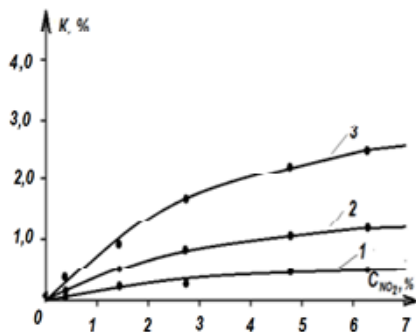


Рис. 24. Залежність ступеня конверсії пропан-бутанового газу в метанол від об'ємної концентрації NO_2 у пропан-бутановому газі

Таким чином, аналізуючи експериментальні дослідження фотоавтокаталітичної конверсії алканів у компоненти моторних палив, а саме в метанол, можна зазначити, що всі перетворення відбуваються в одному апараті за незначних температур і навіть атмосферному тиску. Запропонований спосіб дає можливість переробляти в метанол алкани, що знаходяться в газоподібному стані в умовах процесу. Тобто запропонований спосіб можна розглядати як спосіб переробки шахтного метану, попутного газу тощо безпосередньо в місцях їхнього видобутку.

Шостий розділ присвячено аналізу техніко-економічних показників запропонованих технологій. Під час роботи кавітаційної установки в режимі переробки легкого дистилату з водним розчином перекису водню 10 % витрата становила 5,5 л/хв при співвідношенні легкий дистилат – водний розчин перекису водню 10:1. У табл. 1 зведено загальні витрати установки за одну годину роботи (ціни наведені в

умовних одиницях (1 у.о = 1 дол. США). При розрахунку економічних показників ураховано, що при кавітаційній обробці третина перекису водню розкладається на гідроксильні радикали, а решта після відстоювання та вилучення може бути повернута в ємність 8 (див. рис. 5). У розрахунок закладено максимально припустиму електричну потужність установки, що становить 7 кВт.

Аналіз результатів, наведених у табл. 1, дозволяє встановити, що вартість одного літра переробленого палива становить 0,485 у.о., тобто зросла лише на 0,01 у.о./л. При цьому ОЧ переробленого кавітаційним способом палива зросло суттєво (на 12–14 од.) і становить ~ 90 од..

Далі наведено аналіз економічних показників фотоавтокаталітичної установки отримання метанолу під час перероблення шахтного метану.

Об'ємне співвідношення газ: водяна пара при здійсненні процесу становить від 10:1 до 1:1. Для розрахунків обрано дорогий варіант, коли співвідношення становить 1:1. Тобто витрата води на паротворення повинна бути $F_{H_2O} = 1,45 \text{ м}^3/\text{год}$. Для одержання водної пари використовується вода, що конденсується після охолодження реакційної суміші в холодильнику 10 (температура ~ 368 К), і вода, що було використано як холодоносії у холодильнику 12 (температура ~ 333 К). У середньому температура води, що подається в котел, становить ~ 357 К (див. рис. 5).

Таблиця 1

Прямі матеріальні витрати на одну год роботи кавітаційної установки під час перероблення легкого дистиляту з водним розчином перекису водню 10 %

Найменування	Кількість	Вартість одиниці, у.о.	Сума, у.о.
Перекис водню, 10 %, л	10	0,220	2,20
Легкий дистилят, л	300	0,475	142,50
Електрична енергія, кВт	7,0	0,121	0,85
Усього:	–	–	145,55

Витрата тепла, необхідного для нагрівання води до температури кипіння, становить:

$$Q_1 = F_{H_2O} c_{H_2O} \Delta T_{H_2O} = 1450 \cdot 4190 \cdot 20 = 122 \text{ МДж/год},$$

а для того, щоб перетворити цю кількість води в пару:

$$Q_2 = F_{H_2O} \lambda_{H_2O} = 1450 \cdot 2,26 \cdot 10^6 \text{ Дж} = 3277 \text{ МДж/год}.$$

Температура газу на вході в котел становить 303 К. Для того, щоб нагріти газ, що подається в реактор, до температури процесу, слід витратити тепла:

$$Q_3 = F_{CH_4} c_{CH_4} \Delta T_{CH_4} = 26000 \cdot 50,3 \cdot 70 = 91,5 \text{ МДж/год}.$$

Таким чином, загальна витрата тепла (без урахування втрат у навколишнє середовище), яке необхідно для здійснення процесу, становить

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 \approx 3500 \text{ МДж/год}$$

Якщо врахувати коефіцієнт корисної дії котла на рівні $\sim 70\%$, то можна визначити витрату тепла, що необхідно одержати в топці котла. Вона буде становити ~ 5000 МДж/год.

Кількість газу, що необхідно спалити для одержання такої кількості тепла, можна визначити за формулою:

$$v_n = \frac{Q}{r} = \frac{5000000000}{894000} \text{ моль/год} = 5600 \text{ моль/год}'$$

що відповідає витраті паливного газу $F_n \approx 125 \text{ нм}^3/\text{год}$.

Із наведених розрахунків можна зробити висновок, що витрата газу на опалення котла $\sim 22\%$ від витрати оборотного газу цілком достатня та повністю задовольняє енергетичні потреби установки на паротворення й підігрівання реагентів.

Для функціонування установки потрібна електрична енергія. Споживана потужність, необхідна для освітлення й обігріву реактора, а також на забезпечення циркуляції газу й води становить 5 кВт/год .

Зведемо показники прямих матеріальних витрат на одну годину роботи запропонованої фотоавтокаталітичної установки в табл. 2. Під час розрахунків були використані тарифи на воду й електроенергію для промислових виробництв. Вартість газу українського видобутку становить $85 \text{ у.о./тис.н.м}^3$ ($1 \text{ у.о.} = 1 \text{ дол. США}$).

Оскільки за одну годину установка дозволяє одержати $83,3 \text{ кг}$ метанолу, то з табл. 2 можна знайти вартість прямих матеріальних витрат на виготовлення однієї тонни метанолу. Вона становить $232,383 \text{ у.о./т}$. Враховуючи, що ринкова вартість метанолу на українському ринку становить $500\text{--}570 \text{ у.о./т}$ (без урахування акцизного збору), отримані економічні показники запропонованої установки є цілком задовільними.

Таблиця 2

Прямі матеріальні витрати на одну годину роботи установки з газовим котлом

Найменування	Кількість	Вартість одиниці, у.о.	Сума, у.о.
Газ на конверсію, тис.н.м ³	0,058	85,000	4,930
Електроенергія на освітлювальну установку, кВт/год	5	0,096	0,480
Газ на паротворення, тис.н.м ³	0,125	85,000	10,625
Вода, м ³	1,45	0,273	0,396
Кислота нітратна, т	0,015	195	2,925
Усього:	–	–	19,356

На підставі виконаного аналізу можна дійти висновку, що метанол, отриманий методом прямої фотоавтокаталітичної конверсії метану в «м'яких» умовах, є цілком конкурентоспроможним, а метод вартий подальшого вдосконалення й впровадження.

ВИСНОВКИ

Одержані в дисертаційній роботі наукові та експериментальні результати створили необхідні та достатні умови для розв'язання актуальної науково-прикладної проблеми – розроблення, удосконалення та розвиток технологій отримання високооктанових компонентів моторних палив через перетворення *n*-алканів у ізоалкани, оксигенати та ароматичні вуглеводні.

1. Розроблені наукові основи методів перетворення *n*-алканів у високооктанові компоненти для моторних палив. Запропоновано кавітаційну та фотоавтокаталітичну конверсії *n*-алканів у високооктанові компоненти моторних палив. Проведено теоретичне обґрунтування запропонованих процесів. Розроблено конструкції реакційних апаратів і технологічні схеми, що реалізують ці процеси. Надано техніко-економічне обґрунтування запропонованих процесів. Вирішено науково-прикладну проблему удосконалення процесів перероблення горючих копалин, а саме *n*-алканів у високооктанові компоненти моторних палив фізичними та хімічними методами через створення нових технологічних рішень, що ґрунтуються на реакції гідроксильного радикала з *n*-алканами: в умовах кавітаційної конверсії та фотоавтокаталітичної конверсії.

2. Вперше доведено можливість прямої конверсії *n*-алканів у високооктанові компоненти моторних палив через взаємодію з гідроксильним радикалом (енергія активації становить $E_a = 8$ кДж/моль, у той час як під час активації атомарним воднем $E_a = 40$ кДж/моль, а киснем $E_a = 240$ кДж/моль), що дозволили запропонувати кавітаційну та фотоавтокаталітичну технології конверсії *n*-алканів у високооктанові компоненти моторних палив.

3. Встановлено, що для реалізації процесів у парогазовій фазі найбільш доцільно використовувати генератор гідроксильних радикалів на основі процесу фотолізу пари нітратної кислоти або суміші водяної пари та діоксиду нітрогену, термічного розкладання перекису водню, а в рідкофазних – на основі процесу динамічної кавітації перекису водню.

4. Вперше для фотохімічної конверсії алканів у метанол запропоновано систему $C_nH_{n+2} - HNO_3 - H_2O$ (температура порядку 373 К, тиск від атмосферного та вище), що дозволило здійснити процес у ближчому УФ-діапазоні ($\lambda \sim 330$ нм) та збільшити ступень конверсії до 3 % за повної відсутності побічних продуктів. Показано, що цей процес може характеризуватися як фотоавтокаталітичний. Розроблено конструкцію реакційного апарата та технологічні схеми лабораторної та напівпромислової установки синтезу метанолу. Визначені основні параметри процесу. За результатами експериментальних досліджень фотоавтокаталітичної конверсії визначені оптимальні значення параметрів процесу: співвідношення витрат «водна пара – газ» – 1:1, концентрація нітратної кислоти у воді, що подається на випар – 5 %, потужність джерела УФ-випромінювання для лабораторної установки – 100 Вт, а для напівпромислової – 1000 Вт.

5. Вперше для фотохімічної конверсії алканів у метанол запропоновано систему $C_nH_{n+2} - NO_2 - H_2O$ (температура близько 373 К, тиск від атмосферного та вище), що дозволило здійснити процес у видимому діапазоні ($\lambda \sim 420$ нм) та збільшити

ступінь конверсії до 2 % за повної відсутності побічних продуктів. Розроблено конструкцію реакційного апарата й технологічні схеми лабораторної та напівпромислової установок синтезу метанолу. За результатами експериментальних досліджень фотохімічної конверсії визначені оптимальні значення параметрів процесу: співвідношення витрат «водна пара – газ» – 1:1, концентрація діоксиду нітрогену в газі, що подається на конверсію – 5 %, потужність джерела УФ-випромінювання – 20 Вт.

6. Вперше запропоновано отримання високооктанових компонентів моторних палив безпосередньо з *n*-алканів динамічною кавітацією їх з перекисом водню, що дозволило зі ступенем конверсії ~ 10 % переробляти шахтний метан, пропан-бутановий газ, а також до 12 од. підвищувати ОЧ низькосортних бензинів. Обґрунтовано механізм процесу та визначено його оптимальні параметри (тиск 19 МПа, концентрація розчину перекису водню 10 %). Встановлено, що під час перероблення рідких вуглеводнів у продуктах реакції спостерігається утворення ізоалканів і ароматичних вуглеводнів водночас із синтезом метанолу (кількість речовин у переробленому бензині запропонованим способом збільшується в 2,5–3 рази). Розроблено конструкцію кавітаційного реактора та запропоновано технологічну схему, що відрізняється простотою, мінімальною кількістю апаратів і високою продуктивністю.

7. Вперше для здійснення фотоавтокаталітичної технології конверсії *n*-алканів запропоновано принципово новий репродуктивний спосіб отримання нітратної кислоти, як каталізатора процесу, поєднанням «ефекту Нагієва» та «ефекту Караваєва», що дозволяє отримувати нітратну кислоту з атмосферного азоту, оминаючи стадію отримання аміаку (відмовитися від використання аміаку та метану при промисловому отриманні кислоти). Теоретично обґрунтовано ефект отримання закису нітрогену в суміші «молекулярний азот – перекис водню» («ефект Нагієва») і доведено, що головну роль у цьому процесі відіграє гідроксильний радикал. Цей спосіб характеризується простотою (може бути здійсненим практично в одному апараті) і є надзвичайно перспективним для подальшого дослідження, враховуючи його явну економічну та енергетичну ефективність.

8. Обґрунтовано економічну ефективність запропонованих технологій, адже собівартість продуктів переробки зменшується майже вдвічі. Крім того, через відмову від парової конверсії *n*-алканів, суттєво зменшуються енерговитрати. Так, при модифікації низькосортних бензинів кавітаційним способом собівартість збільшується лише на 0,01 у.о./л при значному збільшенні ОЧ, а під час перероблення шахтного метану або попутного нафтового газу собівартість отриманого метанолу становить 232 у.о./т. Очікуваний річний економічний ефект від впровадження запропонованої кавітаційної установки складає 254 000 у.о., а фотоавтокаталітичної – 106 000 у.о.

9. Запропоновані технології є екологічно ефективними через те, що: по-перше, при відмові від парової конверсії *n*-алканів суттєво зменшується кількість викидів парникових газів, а по-друге, шахтний метан, попутний нафтовий газ тощо можуть бути використані як сировина для отримання високооктанових компонентів моторних палив.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Розділи монографії

1. Целищев О. Дослідження кавітаційної обробки моторних палив / О. Целищев, М. Лорія // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів: монографія [за заг. ред. проф. С. В. Бойченка]. – К. : Центр навчальної літератури, 2017. – Розділ. 1. – С. 29–32.

2. Целищев О. Прямий синтез метанолу в кавітаційному полі / О. Целищев, М. Лорія // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів: монографія [за заг. ред. проф. С. В. Бойченка]. – К. : Центр навчальної літератури, 2017. – Розділ. 2. – С. 123–127.

Статті у фахових виданнях

3. Милоцкий В. В. Методика оценки распределения интенсивности УФ-излучения / В. В. Милоцкий, М. Г. Лорія, А. Б. Целищев // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – 2006. – №2 (12). – С. 243–246.

4. Целищев А. Б. Методика определения коэффициента поглощения УФ-излучения / А. Б. Целищев, М. Г. Лорія, В. В. Милоцкий // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – 2007. – №1 (13). – С. 181–184.

5. Физико-химические основы фотоавтокаталитического процесса окисления метана в метанол / А. Б. Целищев, О. И. Захарова, М. Г. Лорія, И. И. Захаров // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 43–55.

6. Целищев О. Б. Розробка математичної моделі генератора гідроксильних радикалів / О. Б. Целищев // Вісник національного технічного університету «ХП». – 2010. – №22. – С. 80–88.

7. Целищев А. Б. Установка для исследования процесса прямой конверсии метана в метанол в «мягких» условиях / А. Б. Целищев // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – №4. – С. 35–37.

8. Целищев О. Б. Фотоавтокаталітична конверсія метану в метанол. Реактор для проведення процесу / О. Б. Целищев // Хімічна промисловість України. – 2010. – №4. – С. 8–11.

9. Кінетика процесу генерації гідроксильних радикалів / І. І. Захаров, О. Б. Целищев, М. Г. Лорія [та ін.] // Вісник ВП. – 2010. – №6. – С. 23–28.

10. Установка для проведения прямой конверсии метану в метанол фотоавтокаталітичним методом / А. В. Філончук, О. Б. Целищев, М. Г. Лорія, І. І. Захаров // Вісник СНУ. – 2010. – №6 (148). – С. 23–26.

11. Целищев О. Б. Вуглеводнева сировина. Мобільна установка для перероблення / О. Б. Целищев // Хімічна промисловість України. – 2010. – №5. – С. 11–14.

12. Установка для оптимізації параметрів фотоавтокаталітичного процесу прямої конверсії метану в метанол / А. В. Філончук, О. Б. Целищев, М. Г. Лорія, І. І. Захаров // Вісник СНУ ім. В. Даля. – 2010. – №7 (154), Ч. 2. – С. 80–85.

13. Целищев О. Б. Аналіз енергетичних та економічних показників процесу прямої конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах / О. Б. Целищев // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. – 2011. – № 11. – С. 90–94.

14. Целищев О. Б. Отримання гідроксильного радикала в «м'яких» умовах / О. Б. Целищев // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – №2. – С. 35–38.

15. Прямая переработка пропан-бутановой фракции в метанол фотоавтокаталітическим методом / М. Г. Лорія, И. И. Захаров, А. Б. Целищев [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – №3. – С. 15–19.

16. Целищев А. Б. Анализ физико-химических методов получения гидроксильного радикала / А. Б. Целищев, М. Г. Лорія, И. И. Захаров // Весник ХПИ. – 2011. – № 65. – С. 111–124.

17. Целищев А. Б. Анализ способов активации метана в «мягких» условиях / А. Б. Целищев, И. И. Захаров, М. Г. Лория // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – №2. – С. 39–44.

18. Новий спосіб виробництва нітратної кислоти – репродукція HNO_3 / І. І. Захаров, О. Б. Целищев, М. Г. Лория, К. О. Тюльпінов // Хімічна промисловість України. – 2013. – №2 (115). – С. 47–50.

19. Розробка системи моніторингу для лабораторної установки фотоавтокаталітичної конверсії метану в метанол / Д. Д. Шаповалов, М. І. Усов, М. Г. Лория, О. Б. Целищев // Вісник СНУ ім. В. Даля. – 2014. – №10 (217). – С. 147–151.

20. Моторные топлива. Кавитационный способ повышения их качества / А. Б. Целищев, И. И. Захаров, М. Г. Лория [и др.] // Хімічна промисловість України. – 2014. – №2 (121). – С. 39–42.

21. Разработка и исследование способа переработки пропан-бутанового газа в метанол / А. Б. Целищев, М. Г. Лория, П. И. Елисеев [и др.] // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – №6/6 (78). – С. 48–52.

22. Целищев О. Б. Дослідження кавітаційного способу перетворення моторних палив / О. Б. Целищев, М. Г. Лория, В. О. Носач // Технологический аудит и резервы производства. – 2016. – №4/4 (30). – С. 26–32.

Статті у виданнях, що входять до міжнародних науково-метричних баз

23. Электронная и геометрическая структуры изомеров азотной кислоты. Квантово-химические DFT расчеты / И. И. Захаров, О. И. Захарова, А. Б. Целищев, М. Г. Лория // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50, №5. – С. 843–851.

24. Photochemical Water Decomposition in the Presence of Nitrogen Dioxide in Troposphere: Density Functional Study with a Symmetrized Kohn-Sham Formalism / В. F. Minaev, I. I. Zakharov, A. B. Tselishev [and other] // ChemPhysChem. – 2010. – Vol. 11. – Issue 18, DOI: 10.1002/cphc.201000440. – P. 4028–4034.

25. Захаров И. И. Структура интермедиата HOO-N=N-OOH при активации N_2 перекисью водорода. Квантово-химические DFT расчеты / И. И. Захаров, М. Г. Лория, А. Б. Целищев // Журнал структурной химии. – 2013. – Т. 54, №1. – С. 17–24.

26. Ecologically Pure Technology for the Direct Oxidation of Molecular Nitrogen to Nitric Acid / I. I. Zakharov, A. A. Ijagbuji, A. B. Tselishev [and other] // Nova Science Publishers, Inc. Advances in Quantum System Research. Editor: Zoheir Ezziane. – 2014. – P. 253–271.

27. Autocatalytic Photo-Oxidation Process of C3-C4 Fraction to Methanol / M. G. Loriya, A. A. Ijagbuji, A. B. Tselishev, I. I. Zakharov // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 660. – P. 51–56.

28. Tselishev A. B. A New Method for Improving the Quality of Gasoline / A. B. Tselishev, A. A. Ijagbuji, M. G. Loriya // Advances and Engineering Research. – 2015. – Vol. 11. – P. 145–168.

29. The new pathway for methanol synthesis: Generation of methyl radicals from alkanes / I. I. Zakharov, A. A. Ijagbuji, A. B. Tselishev [and other] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2015. – №3. – P. 405–412.

30. Tselishev A. B. Cavitation reactor installation for processing hydrocarbon / A. B. Tselishev, M. G. Loriya, A. A. Ijagbuji // Teka. Commission of motorization and energetics in agriculture. – 2016. – Vol. 16, №2. – P. 37–42.

31. Transformation of n-alkanes of gasoline into components of motor fuels in cavitation field / O. B. Tselishev, M. H. Loria, S. V. Boichenko [and other] // TEKA. Commission of motorization and energetics in agriculture. – 2017. – Vol. 17, № 2. – P. 25–30.

32. Synthesis of methanol from methane in cavitation field / O. Tselishev, A. Ijagbuji, M. Loria, V. Nosach // Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Vol. 12, №1. – P. 69–73.

Патенти

33. Пат. 59190А Україна МКВ С07С31/02, С07С31/04, С07С29/48. Спосіб отримання метанолу та інших алифатичних спиртів / В. В. Мілоцький, О. Б. Целищев, М. Г. Лорія; Заявл. 10.07.03; Опубл. 15.08.2003. Бюл. 8.
34. Пат. 4102 Україна МКВ В01J12/00, С07С5/02, С07С6/00. Установка для переробки вуглеводневої сировини / В. В. Мілоцький, О. Б. Целищев, М. Г. Лорія; Заявл. 30.12.03; Опубл. 17.01.2005. Бюл. 1.
35. Пат. 2265585 РФ МКВ В01J12/00, С07С5/02, С07С6/00. Спосіб получения метанола и других алифатических спиртов / В. В. Милоцкий, А. Б. Целищев, М. Г. Лория; Заявл. 10.07.03; Опубл. 10.12.2005. Бюл. 34.
36. Пат. 17630 Україна МКВ С07С31/00, С07С29/00. Спосіб отримання фенолу та нафтолу / Р. В. Мілоцький, О. Б. Целищев, М. Г. Лорія; Заявл. 20.02.06; Опубл. 16.10.2006. Бюл. 10.
37. Пат. 56683 Україна МКВ С07С31/04, С07С31/00. Фотохімічний спосіб отримання метанолу з вуглеводневої сировини у присутності пари нітратної кислоти / О. Б. Целищев, І. І. Захаров, М. Г. Лорія; Заявл. 21.06.10; Опубл. 25.01.2011. Бюл. 2.
38. Пат. 104811 Україна F15D 1/00 Гідродинамічний кавітаційний реактор / В. О. Носач, М. В. Кошовець, О. Б. Целищев та ін.; Заявл. 25. 06. 10; Опубл. 25.02.2011. Бюл. 4.
39. Пат. 104812 Україна С07С31/00 Спосіб отримання метанолу та інших кисеньвмісних сполук / О. Б. Целищев, М. В. Кошовець, В. О. Носач та ін.; Заявл. 25. 06. 10; Опубл. 25.02.2011. Бюл. 4.
40. Пат. 81946 Україна МКВ С01В 21/40 (2006.01) Спосіб виробництва нітратної кислоти / І. І. Захаров, О. Д. Тюльпін, О. Б. Целищев, М. Г. Лорія, Т. П. Ліщішина, Р. М. Федотов; Заявл. 25. 02. 13; Опубл. 10.07.2013. Бюл. 13.
41. Пат. 93478 Україна МКВ С07С29/50. Спосіб одержання метанолу / О. Д. Тюльпін, А. А. Іджабуджі, Д. О. Тюльпін, Р. М. Федотов, М. Г. Лорія, О. Б. Целищев; Заявл. 23. 12. 13; Опубл. 10.10.2014. Бюл. 19.
42. Пат. 105427 Україна С10G2/00 Установка для переробки вуглеводневої сировини / О. Б. Целищев, М. В. Кошовець, В. О. Носач, С. О. Голосов, М. Г. Лорія, П. Й. Єлісеєв; Заявл. 25.06.2015; Опубл. 25.03.2016. Бюл. 6.
43. Пат. 121413 Україна МКВ С01В21/38. Установка для отримання азотної кислоти / В. О. Пономарьов, М. В. Кошовець, О. Б. Целищев [та ін.]; Заявл. 03. 05. 17; Опубл. 11.12.2017. Бюл. 23.

Матеріали і тези доповідей на науково-практичних конференціях

44. Целищев О. Б. Визначення розподілу енергії ультрафіолетового випромінювання в спектральному діапазоні 200–400 нм / О. Б. Целищев, В. В. Мілоцький, М. Г. Лорія / Применение лазеров в медицине и биологии: Материалы XXV Международной научно-практической конференции, 24–28 мая 2006 г. Тез. док. – Луцьк. – 2006. – С. 131–132.
45. Целищев А. Б. Физико-химические основы процесса конверсии метана в метанол в «мягких» условиях / А. Б. Целищев, О. И. Захарова, М. Г. Лория, И. И. Захаров / International Conference «Modern problems of physical chemistry» 14–16 september 2009. – Donetsk. – P. 106–107.
46. Исследование механизма реакций фото-автокаталитического процесса окисления метана в метанол / А. В. Филончук, А. Б. Целищев, М. Г. Лория, И. И. Захаров / Матеріали XIII Всеукраїнської науково-практичної конференції «Технологія 2010» 22–23 квітня 2010 р. – Северодонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Далія. – Ч. II. – С. 65–68.
47. Энергосберегающая технология получения метанола / И. И. Захаров, А. Б. Целищев, О. И. Захарова, М. Г. Лория / VII International Conference «Strategy of Quality in Industry and Education» June 4–11 2010. – Varna, Bulgaria, International Scientific Journal Acta Universitatis Pontica Euxinus Special number. – 2010. – Vol. 3. – P. 226–230.

48. Дослідження механізму реакції окиснення метану в метанол фотоавтокаталітичним методом / А. В. Філончук, І. І. Захаров, О. Б. Целищев, М. Г. Лорія / Матеріали І Української конференції «Реакції окиснення. Наука і технології» 6–8 вересня 2010 р. – Рубіжне. – 2010. – С. 70–72.
49. Квантово-хімічне дослідження механізму фото-автокаталітичного процесу окиснення метану в метанол / А. Б. Целищев, І. І. Захаров, О. І. Захарова, М. Г. Лорія / Тези доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технології і сталій розвитку» 12–15 травня 2010 р. – Київ. – 2010. – С. 30–32.
50. Новая биотехнология: «прямая» конверсия метана в метанол / А. В. Филончук, Е. Ю. Черноусов, А. Б. Целищев, И. И. Захаров / XXII симпозиум «Современная химическая физика» 24 сентября - 5 октября 2010 г. – Туапсе. – С. 56.
51. Фотоавтокаталітичне окиснення пропан-бутанової фракції в метанол / М. Г. Лорія, І. І. Захаров, О. Б. Целищев [та ін.] // ВНТУ Ш з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology-2011). – 21-24 вересня 2011. Збірник наукових статей. – 2011. – Т. 2. – С. 348–350.
52. Исследование фотоавтокаталитического процесса окисления пропан-бутановой фракции в метанол: лабораторная установка / А. В. Филончук, А. Б. Целищев, М. Г. Лорія, И. И. Захаров / Матеріали XIV Всеукраїнської науково-практичної конференції «Технологія 2011» 22–23 квітня 2011 р. – Северодонецьк: Вид-во СНУ ім. В. Даля. – Ч. I. – С. 90–91.
53. Захаров І. І. Прямє перетворення пропан-бутанового газу в метанол / І. І. Захаров, М. Г. Лорія, О. Б. Целищев / VII International Conference «Strategy of Quality in Industry and Education» June 3–10 2011. – Varna, Bulgaria, International Scientific Journal Acta Universitatis Pontica Euxinus Special number. – 2011. – Vol. 3. – P. 103–105.
54. Черноусов С. Ю. Новітня технологія одержання метанолу / С. Ю. Черноусов, М. Г. Лорія, О. Б. Целищев / Перша науково-практична конференція «Актуальні проблеми створення електронних засобів промислових автоматизованих систем» 25–26 жовтня 2011 р. – Северодонецьк. – 2011. – С. 120–122.
55. Loriya M. G. Methanol receiving by photo-autocatalytic oxidation by processing of fraction C3–C4 / M. G. Loriya, A. B. Tselishev / Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Технологія 2012» 6–7 квітня 2012 р. – Северодонецьк: Вид-во СНУ ім. В. Даля. – Ч. I. – С. 53–54.
56. Квантово-хімічне моделювання активації молекулярного азота в присутстві перекиси водорода / І. І. Захаров, М. Г. Лорія, А. Б. Целищев, Б. Ф. Минаев / Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку: зб. наук. ст. III міжнар. наук.-практ. конф. – Київ – Рубіжне: НТУУ «КПІ». – 2012. – С. 21–24.
57. Tselishev A. B. Modelling of chemical reactions and new technologies for industrially important processes / A. B. Tselishev, M. G. Loriya, I. I. Zakharov / VI International Conference «Modern problems of physical chemistry» 9–12 september 2013. – Donetsk. – P. 260–261.
58. Захаров І. І. Новый способ окисления атмосферного азота / І. І. Захаров, М. Г. Лорія, О. Б. Целищев / IX International Conference «Strategy of Quality in Industry and Education» May 31–June 7 2013. – Varna, Bulgaria, International Scientific Journal Acta Universitatis Pontica Euxinus Special number. – 2013. – Vol. 3. – P. 74–76.
59. Motor fuel: cavitation method for improving its quality / А. А. Іjagbuji, М. G. Loriya, R. I. Afanasivski, А. В. Tselishev / Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Технологія 2015», 17–18 квітня 2015 р. – Северодонецьк: Вид-во СНУ ім. В. Даля. – Ч. I. – С. 46–49.

АНОТАЦІЯ

Целіщев О. Б. Наукові основи способів перетворення *n*-алканів у високооктанові компоненти для моторних палив. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. – Національний авіаційний університет, Київ, 2019.

Дисертація присвячена вивченню технологічних аспектів і принципів перетворення *n*-алканів у високооктанові компоненти для моторних палив, що базуються на взаємодії *n*-алканів з гідроксильним радикалом.

Встановлено й доведено, що гідроксильний радикал є найбільш ефективним активатором алканів (енергія активації становить величину $\sim E_a = 8$ кДж/моль), отже процеси, що побудовані на взаємодії *n*-алканів з гідроксильним радикалом, будуть відрізнятися мінімальними енерговитратами. Крім того, в роботі показано, що гідроксильний радикал відіграє головну роль в окисненні молекулярного азоту до закису нітрогену. Розглянуто способи промислової реалізації генераторів гідроксильних радикалів: для технології прямої конверсії алканів у метанол у «м'яких» умовах на основі фоторозкладання парів нітратної кислоти ($\lambda \sim 330$ нм) і фотохімічної взаємодії діоксиду нітрогену з молекулою води ($\lambda \sim 420$ нм), для технології підвищення якості моторних палив – на основі динамічної кавітації перекису водню, для технології окиснення молекулярного азоту – термічне розкладання перекису водню ($T \sim 773$ К). Розроблено конструкції реакційних апаратів, запропоновані технологічні схеми, що реалізують запропоновані технологічні процеси. Аналіз експериментальних даних дозволив дійти висновку про те, що внаслідок прямої конверсії алканів C_1 – C_4 в метанол у «м'яких» умовах вдається досягти ступінь конверсії ~ 10 %, а під час перероблення алканів C_5 – C_{10} бензину в високооктанові компоненти (толуол, метанол, ізоалкани) вдається збільшити ОЧ на ~ 12 од. Виконано аналіз прямих матеріальних витрат для запропонованих технологічних схем і встановлено, що вони є цілком прийнятними.

Ключові слова: моторне паливо, компоненти моторних палив, алкани, метанол, гідроксильний радикал, перекис водню, нітратна кислота, «м'які» умови, УФ-опромінення, кавітація, реактор, технологічна схема, економічні показники.

ABSTRACT

Olexii B. Tselishev. Scientific foundations of ways to convert *n*-alkanes into high-octane components for motor fuels. – Manuscript.

Doctors Thesis in Engineering Sciences. 05.17.07 – Chemical Technology of Fuels and Lubricants. – National Aviation University, Kyiv, 2019.

The thesis is devoted to the study of technological aspects and principles of transformation *n*-alkanes into high-octane components of motor fuels that are based on the interaction of *n*-alkanes with hydroxyl radical.

Hydroxyl radical has been proved to be the most effective alkanes activator (activation energy is the order of $E_a = 8$ kJ/mol) and play a key role in the oxidation of molecular nitrogen to nitrous oxide by the quantum-chemical calculations. The methods of hydroxyl radicals generators industrial realization for the technology of the direct alkanes conversion into methanol in the «soft» conditions on the basis of nitric acid vapor photo decomposition ($\lambda \sim 330$ nm) and photochemical interaction of nitrogen dioxide with water molecule ($\lambda \sim 420$ nm), for the technology of improving motor fuel quality-based on the hydrogen peroxide dynamic cavitation, for the technology of molecular nitrogen oxidation – thermal decomposition of hydrogen peroxide ($T \sim 773$ K). Reaction apparatuses

designs have been developed. The flow charts implementing proposed technological processes have been proposed.

The technology of direct cavitation conversion of hydrocarbons to high-octane motor fuel components, for example to methanol, based on the cavitation of an aqueous solution of hydrogen peroxide, is experimentally investigated. It is established that cavitation in a stream of hydrogen peroxide solution begins at a velocity flow of more than 140 m/s; in the absence of hydrogen peroxide in the cavitation stream, the degree of conversion of natural gas and propane-butane gas to methanol is practically zero. For the process of direct cavitation conversion of natural gas to methanol and propane-butane gas to methanol, the optimal parameters that provide a ~ 10 % degree of conversion, are the following: the consumption ratio gas-hydrogen peroxide solution is 1:1, concentration of hydrogen peroxide in aqueous solution is 10–20 %, pressure in front of the nozzle – 19 MPa. During cavitation treatment of gasoline without hydrogen peroxide, there are processes of isomerization of *n*-alkanes and formation of toluene, which allows for an increase of octane number of gasoline by ~ 4 units. During cavitation treatment of gasoline with hydrogen peroxide there are processes of paraffine isomerization and formation of toluene and oxygenates, namely methanol, which allows for an increase of octane number of gasoline by ~ 10–12 units. Optimum parameters of gasoline cavitation treatment, which provide octane number increase by ~ 10–12 units, are the following: the consumption ratio gasoline-hydrogen peroxide solution is 10:1, concentration of hydrogen peroxide in aqueous solution is 10–20 %, pressure in front of the nozzle – 19 MPa. Process plant for cavitation conversion of hydrocarbons to high -octane motor fuel components is characterized by ~ 10 % degree of conversion, small number of vessels, low materials and metal consumption.

The technology of direct photoautocatalytic conversion of alkanes to methanol based on photolysis of hydrogen peroxide vapor, nitric acid vapor and a mixture of nitrogen dioxide with water vapor, was experimentally studied. For the process of direct conversion in the system of water vapor-natural gas-hydrogen peroxide, an optimal is the ratio vapor- natural gas 1:1 (concentration of hydrogen peroxide in aqueous solution, which is fed to evaporation is 3–5 %). In this case, the concentration of methanol in aqueous solution at plant outlet is 1.9 %, and the degree of conversion – 0.9 %. The maximum achieved concentration of methanol at plant outlet is observed at the ratio vapor- natural gas 2:1 and is 2.2 %. At this, the degree of natural gas conversion to methanol is 2.15 %. For the direct conversion process in the system of water vapor-natural gas-nitric acid an optimal is the ratio vapor-natural gas 1:1 at a concentration of nitric acid in aqueous solution, which is fed to evaporation, 5 %. In this case, the concentration of methanol in aqueous solution at plant outlet is 3.2 %, and the degree of conversion – 1.5 %. The maximum achieved concentration of methanol at plant outlet is observed at the ratio vapor-natural gas 2:1. It is 3.4 %. At this, the degree of conversion of natural gas to methanol is 3.2 %. The use of propane-butane gas as raw material leads to an increase in the concentration of methanol in aqueous solution at plant outlet and in the degree of conversion by 1.05–1.1 times.

The analysis of raw material and products of cavitation conversion of alkanes to motor fuel components was performed by the chromatographic method.

Further development of processes of atmospheric nitrogen fixation by the mechanism of Nagiev (oxidation in vapors of H_2O_2 to N_2O) and Karavaev (oxidation in vapors of nitric acid to NO_2) was obtained by their combination, which made it possible to propose a new method for producing nitric acid as a catalyst during photo-autocatalytic conversion of *n*-alkanes to high-octane motor fuel components and stop using ammonia and natural gas for nitric acid production.

Keywords: motor fuel, fuel components, alkanes, methanol, hydroxyl radical, hydrogen peroxide, nitric acid, «soft» condition, the UV irradiation, the cavitation, reactor, technological scheme, economic indicators.