

Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля
Міністерство освіти і науки України

Національний авіаційний університет
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Целіщев Олексій Борисович

УДК 661.721.422, 661.579

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

05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

161 – Хімічні технології та інженерія

Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей результа-
тів і текстів інших авторів мають посилання на використане джерело

_____ О. Б. Целіщев

Науковий керівник Бойченко Сергій Валерійович, доктор технічних наук,
професор

Київ – 2019 р.

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. – Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля Міністерства освіти і науки України, Національний авіаційний університет Міністерства освіти і науки України, Київ, 2019.

Дисертація присвячена вивченню способів перетворення *n*-алканів в високооктанові КМП, що базуються на взаємодії *n*-алканів з гідроксильним радикалом.

Встановлено і 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 ключову роль в окисленні молекулярного азоту до закису нітрогену.

Розглянуто способи промислової реалізації генераторів гідроксильних радикалів. Найбільш перспективними з них є: фотодисоціація парів нітратної кислоти ($\lambda \sim 330$ нм); фотохімічна взаємодія діоксиду нітрогену з молекулою води ($\lambda \sim 420$ нм); динамічна кавітації перекису водню; термічне розкладання перекису водню ($T \sim 773$ К).

Запропоновано фотоавтокаталітичну та кавітаційну конверсії алканів в високооктанові КМП.

Для запропонованої фотоавтокаталітичної конверсії алканів в високооктанові КМП розроблено конструкцію реактора для лабораторної, та напівпромислової установки. Визначено оптимальні параметри реактора. Зроблено вибір конструкційних матеріалів реактора. Запропонована технологічна схема лабораторної та

напівпромислової установок переробки вуглеводневої сировини в високооктанові КМП. Методом аналізу технологічного процесу як об'єкту керування визначені вихідні, вхідні регулюючі та збурюючі координати процесу фотоавтокаталітичної конверсії алканів в КМП. Визначено логічний зв'язок між ними. Розроблено план експериментальних досліджень фотоавтокаталітичної конверсії алканів в КМП на запропонованій установці.

На підставі матеріальних та енергетичних балансів розроблено математичну модель генератору гідроксильних радикалів, яка дозволила обрати джерело УФ-випромінювання для розробленої установки.

Запропоновано методику визначення інтенсивності УФ-випромінювання в різних діапазонах спектра та методику визначення коефіцієнта поглинання УФ-випромінювання реакційною сумішшю.

Для запропонованої кавітаційної технології конверсії алканів в КМП розроблено конструкцію кавітаційного реактора та технологічну схему. Обрано матеріали для виготовлення реактора та іншого обладнання. Розроблено математичну модель процесу витікання реакційної суміші скрізь форсунку реактора. Визначено діаметр отвору в форсунці, якій становить 0,7 – 1 мм. Для здійснення кавітаційної конверсії алканів в КМП обрано форму дозвукового сопла Лавалю. Визначено оптимальну швидкість потоку крізь форсунку, при якій починається процес кавітації, вона становить 140 м/с.

Виконано аналіз запропонованого реактора кавітаційної конверсії алканів в КМП як об'єкта керування. Визначені вихідні, вхідні та збурюючі координати процесу та взаємозв'язок між ними. На підставі цього запропоновано план експериментальних досліджень кавітаційної конверсії алканів в КМП на запропонованій установці.

Квантово-хімічними розрахунками доведено, що процес фотоавтокаталітичної конверсії відбувається в чотири стадії: фотоліз пари нітратної кислоти в близькому УФ-діапазоні (330 нм) з утворенням гідроксильного радикала; активація молекули алкану гідроксильним радикалом з утворенням метильного радикалу; синтез метанолу з отриманням нітритної кислоти; окислення нітритної кислоти до ні-

тратної. Показано, що процес є термодинамічно дозволеним та має автокаталітичний характер. Ключову роль в цьому процесі відіграє молекула діоксиду нітрогену, яка є дуже гарним акцептором водню в реакції синтезу метанолу. Застосування цього механізму дозволило зменшити енергію активації реакції взаємодії метильного радикала з молекулою води на порядок.

Доведено, що при переробці метану утворюється тільки метанол, а при переробці інших алканів – метанол та молекула алкену.

Показано, що фотоавтокаталітична конверсія може бути здійснена і при видимому світлі (420 нм). Для цього фотоліз пари нітратної кислоти слід замінити на фотоліз суміші діоксиду нітрогену та насиченої водяної пари.

Квантово-хімічними розрахунками показано, що при кавітаційній конверсії алканів ймовірно утворення ізоалканів, ароматичних вуглеводнів, а при кавітаційній конверсії суміші алканів та перекису водню – ще й оксигенатів.

Дано квантово-хімічне обґрунтування процесу активації і зв'язування молекулярного азоту у вигляді N_2O через взаємодію N_2 з гідроперекисними радикалами HO_2^* у збудженому стані, які сенсibilізовано синглетним киснем $O_2(^1\Delta_g)$. Генерація $O_2(^1\Delta_g)$ реалізується через димеризацію гідроперекисних радикалів в реакційній суміші. Подальшу сенсibilізацію збудженого стану HO_2^* синглетним киснем $O_2(^1\Delta_g)$ можна розглядати як один з механізмів синергетичного ефекту при окисленні субстрату в присутності гідроперекисних радикалів. На підставі цього в роботі запропонований новий спосіб отримання нітратної кислоти – репродукція нітратної кислоти. Реалізація цього способу дозволяє відмовитися від використання аміаку при отриманні нітратної кислоти.

Всі квантово-хімічні розрахунки проводилися методом молекулярних орбіталей (МО) в теорії функціоналу щільності (DFT) з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP [212, 213] в базисі 6-311++G(3df,3pd) за допомогою комплексу програм Gaussian 92/DFT.

Експериментально досліджена технологія прямої кавітаційної конверсії вуглеводнів в КМП, наприклад в метанол, на основі кавітації водного розчину перекису водню. Встановлено, що кавітація в потоці розчину перекису водню почина-

ється при швидкості потоку більше ніж 140 м/с; за відсутності в потоці, що кавітується, перекису водню, ступінь конверсії ПГ та ПБГ в метанол практично дорівнює нулю. Для процесу прямої кавітаційної конверсії ПГ в метанол та ПБГ в метанол найбільш оптимальними, які забезпечують ~ 10 % ступінь конверсії, є такі параметри: співвідношення витрат газ – розчин перекису водню 1:1, концентрація перекису водню у водному розчині 10–20 %, тиск перед форсункою – 19 МПа. При кавітаційній обробці бензину без перекису водню відбуваються процеси ізомеризації *n*-алканів та утворення толуолу, що дозволяє збільшити ОЧ бензину на ~ 4 одиниці. При кавітаційній обробці бензину з перекисом водню відбуваються процеси ізомеризації парафінів та утворення толуолу і оксигенатів, а саме метанолу, що дозволяє збільшити ОЧ бензину на ~ 10–12 одиниць. Оптимальні параметри кавітаційної обробки бензину, які забезпечують збільшення ОЧ на ~ 10–12 одиниць: співвідношення витрат бензин – розчин перекису водню 10:1, концентрація перекису водню у водному розчині 10-20 %, тиск перед форсункою – 19 МПа. Технологічна установка кавітаційної переробки вуглеводнів в високооктанові КМП характеризується ~ 10 % ступенем конверсії, малою кількістю апаратів, малою матеріало- та металоємністю.

Аналіз вихідної сировини та продуктів кавітаційної конверсії алканів в КМП виконувався хроматографічним методом.

Експериментально досліджена технологія прямої фотоавтокаталітичної конверсії алканів в метанол на основі фотолізу пари перекису водню, пари нітратної кислоти та суміші діоксиду нітрогену з водною парою. Встановлено, що найбільш ефективним генератором гідроксильних радикалів є процес фотолізу пари нітратної кислоти, якій відбувається в ближньому УФ- діапазоні (довжина хвилі 335 нм). Для процесу прямої конверсії в системі водна пара – ПГ – перекис водню оптимальним є співвідношення пара – ПГ 1:1 (концентрації перекису водню у водному розчині, що подається на випаровування 3–5 %). При цьому концентрація метанолу у водному розчині на виході установки складає 1,9 %, а ступінь конверсії – 0,9 %. Максимальна концентрація метанолу на виході установки, яку вдалося досягти, спостерігається при співвідношенні пара – ПГ 2:1 і становить 2,2 %. При

цьому ступінь конверсії ПГ у метанол склала 2,15 %. Для процесу прямої конверсії в системі водна пара – ПГ – нітратна кислота оптимальним є співвідношення пара – ПГ 1:1 при концентрації нітратної кислоти у водному розчині, що подається на випаровування, 5 %. При цьому концентрація метанолу у водному розчині на виході установки складає 3,2 %, а ступінь конверсії – 1,5 %. Максимальна концентрація метанолу на виході установки, яку вдалося досягти, спостерігалася при співвідношенні пара – ПГ 2:1. Вона склала 3,4 %. При цьому ступінь конверсії ПГ в метанол склала 3,2 %. Використання у якості сировини ПБГ призводить до збільшення концентрації метанолу у водному розчині на виході установки та ступеня конверсії в 1,05 – 1,1 рази. Це доводить, що пряма фотоавтокаталітична конверсія може бути застосована як для індивідуальних алканів так і для їх сумішей. В системі пара – ПБГ – діоксид нітрогену пряма конверсія може відбуватися у видимому діапазоні (довжина хвилі 420 нм). При цьому оптимальним є також співвідношення пара – ПБГ 1:1 при концентрації діоксиду нітрогену в ПБГ ~ 5 %. Це дозволяє отримати водний розчин метанолу з концентрацією метанолу 2,28 %, забезпечивши ступінь конверсії 1,06 %. Максимальна концентрація метанолу, що вдалося досягти під час експериментальних досліджень, склала 2,70 % (співвідношення пара – ПБГ 2:1). Ступінь конверсії ПБГ в метанол при цьому склала 2,52 %. В рідких продуктах фотоавтокаталітичної конверсії алканів в метанол окрім метанолу ніякі кисневмісні органічні сполуки не було визначено. Це вказує на ~ 100 % селективність запропонованого способу отримання метанолу. Джерело випромінювання – ртутна лампа високого тиску ДРТ-100 для лабораторної установки і ДРТ-1000 для напівпромислової установки цілком задовольняють вимогам процесу.

Техніко-економічними обрахунками доведено, що запропоновані технології прямої конверсії алканів в високооктанові КМП, в тому числі і в метанол, характеризуються високою енергоефективністю. Це дозволяє говорити про конкурентоспроможність запропонованих кавітаційної та фотоавтокаталітичної технологій конверсії *n*-алканів в високооктанові КМП, адже собівартість отриманих продуктів навіть на лабораторних установках є меншою, ніж на традиційних виробництвах.

Запропонована фотоавтокаталітична конверсія алканів в метанол дозволяє переробляти не тільки ПГ, ПБГ а й ШМ, якій являє собою основну небезпеку в українських шахтах і глобальну екологічну загрозу. Отже ШМ можна розглядати як високоякісне джерело палива й хімічної сировини. Розв'язання проблеми переробки ШМ у вугільній промисловості має державне соціально-екологічне значення.

Економічними розрахунками доведено, що промислова реалізація фотоавтокаталітичної технології конверсії алканів в метанол в умовах роботи українських шахт має прийнятні позитивні економічні показники.

Техніко-економічні обрахунки запропонованої кавітаційної технології переробки *n*-алканів в високооктанові КМП дозволяють зробити висновок, що збільшення ОЧ бензину на ~ 12 одиниць досягається за рахунок збільшення його собівартості лише на 2,1 %, що є цілком прийнятним результатом.

Запропоновані технології дозволяють відмовитися від таких стадій виробництва високооктанових КМП як конверсія алканів в синтез-газ та ізомеризація, що відбуваються при високих температурах і надмірному тиску. Це дозволяє уникнути викидів великої кількості димових (парникових) газів при виробництві КМП.

Новизна роботи полягає в наступному. Для реалізації прямої конверсії *n*-алканів в високооктанові КМП визначені перспективні для промислової реалізації шляхи створення генератора ОН- радикалів: фотодисоціація ОН- вмісних сполук в близькому УФ діапазоні (250 – 400 нм) та у видимому діапазоні; термічне розкладання H_2O_2 ($T \geq 573K$); динамічна кавітація H_2O_2 , що дозволило запропонувати кавітаційну та фотоавтокаталітичну технології конверсії *n*-алканів в високооктанові КМП.

Вперше запропоновано технологію кавітаційної конверсії *n*-алканів в високооктанові КМП шляхом конверсії їх в ізоалкани, ароматичні вуглеводні та оксигенати із застосуванням в якості ефективного генератора ОН- радикалів процесу динамічної кавітації перекису водню, що дозволило переробляти газоподібні *n*-алкани в метанол з ~ 10 % ступенем конверсії, а при переробці низькооктанових бензинів за рахунок конверсії *n*-алканів в високооктанові КМП збільшити октанове число висхідного бензину на ~ 10–15 одиниць.

Дістав подальшого розвитку метод фотохімічної конверсії алканів в метанол в паровій фазі (Огура-Катаоке) введенням в систему алкан-водяна пара пари нітратної кислоти (діоксиду нітрогену), що дозволило вести процес в “м’яких” умовах в близькому УФ- діапазоні (у видимому світлі) та збільшити ступінь конверсії до 3 %. При цьому доведено, що продуктами даного процесу можуть бути метанол і нітратна кислота. Це дозволило класифікувати даний процес як фото-каталітичний.

Дістали подальшого розвитку процеси фіксації атмосферного азоту за механізмом Нагієва (окислення в парах H_2O_2 до N_2O) та Караваєва (окислення в парах нітратної кислоти до NO_2) шляхом їхнього об’єднання, що дозволило запропонувати новий спосіб отримання нітратної кислоти в якості каталізатора в умовах фотоавтокаталітичної конверсії *n*-алканів в високооктанові КМП та відмовитися від аміаку та ПГ при отриманні нітратної кислоти.

Розроблена проектна документація для виготовлення опитних зразків фотоавтокаталітичної та кавітаційної установок.

Результати роботи впроваджено в навчальний процес і використовуються при підготовці студентів за напрямом 161 – Хімічні технології та інженерія у Східноукраїнському національному університеті імені Володимира Даля.

Ключові слова: алкани, гідроксильний радикал, перекис водню, нітратна кислота, кавітація, фотодисоціація, компоненти моторних палив, реактор, технологічна схема, метанол, ізоалкани, толуол, октанове число, економічні показники.

Список публікацій здобувача

Розділ монографії

1. Целіщев Олексій Дослідження кавітаційної обробки моторних палив / Олексій Целіщев, Марина 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 лі-

- тератури, 2017. – Розділ 1. – С. 29–32. (Особистий внесок – приймав участь у проведенні експерименту, узагальненні результатів та підготовці статті).
2. Целищев Олексій Прямий синтез метанолу в кавітаційному полі / Олексій Целищев, Марина 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. (Особистий внесок – приймав участь в створенні установки, проведенні експерименту, узагальненні результатів та в написанні статті).

Статті у фахових виданнях

3. Милоцкий В. В. Методика оценки распределения интенсивности УФ- излучения / В. В. Милоцкий, М. Г. Лория, А. Б. Целищев // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – 2006. – №2(12). – С. 243-246. (Особистий внесок – запропонував методику оцінки розподілення інтенсивності УФ- випромінення, приймав участь у розрахунках та в написанні статті).
4. Целищев А. Б. Методика определения коэффициента поглощения УФ- излучения / А. Б. Целищев, М. Г. Лория, В. В. Милоцкий // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – №1 (13). – 2007. – С.181–184. (Особистий внесок – запропонував методику оцінки визначення коефіцієнта поглинання УФ- випромінення, приймав участь у розрахунках та в написанні статті).
5. Физико-химические основы фотоавтокаталитического процесса окисления метана в метанол / А. Б. Целищев, О. И. Захарова, М. Г. Лория, И. И. Захаров // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – №4. – С. 43–55. (Особистий внесок – приймав участь в розрахунках, в створенні експериментальної установки, в проведенні експерименту, в написанні статті).
6. Целищев О. Б. Розробка математичної моделі генератора гідроксильних радикалів / О. Б. Целищев // Вісник національного технічного університету «ХПІ». – 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. Целіщев О. Б. Фотоавтокаталітична конверсія метану в метанол. Реактор для проведення процесу. / О. Б. Целіщев // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 4. – С. 8 – 11.
9. Кінетика процесу генерації гідроксильних радикалів / І. І. Захаров, О. Б. Целіщев, О. І. Захарова, М. Г. Лорія, А. В. Філончук // Весник ВПІ. – 2010. – № 6. – С. 23 – 28. (Особистий внесок – приймав участь у створенні моделей, в розрахунках, в аналізі результатів, в написанні статті).
10. Установка для проведения прямой конверсии метана в метанол фотоавтокаталитическим методом / А. В. Філончук, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія, І. І. Захаров// Вісник СНУ. – 2010. – № 6 (148). – Частина 2 – С. 23 – 26. (Особистий внесок – запропонував конструкцію реактора та технологічну схему, приймав участь у написанні статті).
11. Целіщев О. Б. Вуглеводнева сировина. Мобільна установка для перероблення / О. Б. Целіщев // 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. Целіщев, М. Г. Лорія, І. І. Захаров// Вісник СНУ ім. В. Даля. -2010. – № 7 (154). – Частина 2. – С. 80 – 85. (Особистий внесок – запропонував конструкцію реактора, приймав участь у розрахунках, в написанні статі).
13. Целіщев О. Б. Аналіз енергетичних та економічних показників процесу прямої конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах/ О. Б. Целіщев // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. – 2011. – № 11. – С. 90 – 94.
14. Целіщев О. Б. Отримання гідроксильного радикала в «м'яких» умовах / О. Б. Целіщев // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 2. – С. 35 – 38.

15. Прямая переработка пропан-бутановой фракции в метанол фотоавтокаталитическим методом / М. Г. Лорія, А. В. Філончук, І. І. Захаров, О. Б. Целищев, Є. Ю. Черноусов // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 3. – С. 15 – 19. (Особистий внесок – аналітичний огляд, прийняв участь в розробці механізмів процесу, в створенні лабораторної установки, в написанні статті).
16. Целищев А. Б. Анализ физико-химических методов получения гидроксильного радикала / А. Б. Целищев, М. Г. Лорія, І. І. Захаров // Весник ХПІ. – 2011. – № 65. – С. 111 – 124. (Особистий внесок – аналітичний огляд і систематизація методів, прийняв участь в формуванні висновків та в написанні статті).
17. Анализ способов активации метана в «мягких» условиях / А. Б. Целищев, І. І. Захаров, М. Г. Лорія, А. А. Іджагбуджи // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 2. – С. 39 – 44. (Особистий внесок – аналітичний огляд і систематизація способів, прийняв участь в формуванні висновків та в написанні статті).
18. Новый способ производства нитратной кислоты – репродукция HNO_3 / І. І. Захаров, О. Б. Целищев, М. Г. Лорія, К. О. Тюльпінов // Хімічна промисловість України. – 2013. – №2 (115). – С. 47 – 50. (Особистий внесок – прийняв участь в розрахунках, в створенні конструкції реактора, в проведенні експерименту, в написанні статті).
19. Розробка системи моніторингу для лабораторної установки фотоавтокаталітичної конверсії метану в метанол / Д. Д. Шаповалов, М.І. Усов, М. Г. Лорія, О. Б. Целищев // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2014. – №10 (217). – С. 147 – 151. (Особистий внесок – розробив установку, провів аналіз лабораторної установки як об'єкту контролю, прийняв участь в розробці системи контролю, в написанні статті).
20. Моторные топлива. Кавитационный способ повышения их качества / А. Б. Целищев, І. І. Захаров, М. Г. Лорія, П. І. Елисеев, В. А. Носач, А.А. Іджагбуджи // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 2(121). – С. 39 – 42. (Особистий внесок – аналітичний огляд, розробка реактора і лабораторної установки, прийняв участь у написанні статті).

21. Разработка и исследование способа переработки пропан-бутанового газа в метанол / А. Б. Целищев, М. Г. Лория, П. И. Елисеев, В. А. Носач, А. А. Иджагбуди, Р. Н. Федотов // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – №6/6 (78). – С. 48 – 52. (Особистий внесок – прийняв участь у розробці способу, у розрахунках, в написанні статті).
22. Целищев О. Б. Дослідження кавітаційного способу перетворення моторних палив / О. Б. Целищев, М. Г. Лорія, В. О. Носач // Технологический аудит и резервы производства. – 2016. – №4/4(30). – С. 26 – 32. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці експериментальної установки, плануванні та проведенні експерименту, обробці та систематизації експериментальних даних, в написанні статті).

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. (Особистий внесок – прийняв участь в розрахунках, в написанні статті).
24. Photochemical Water Decomposition in the Presence of Nitrogen Dioxide in Troposphere: Density Functional Study with a Symmetrized Kohn-Sham Formalism / V. F. Minaev, I. I. Zakharov, A. B. Tselishev, A. V. Filonchuk, A. V. Shevchenko // ChemPhysChem. – 2010. – Vol. 11. – Issue 18, DOI: 10.1002/cphc.201000440. – P. 4028 – 4034. (Особистий внесок – прийняв участь в розрахунках, в формуванні висновків, в написанні статті).
25. Захаров И. И. Структура интермедиата $HO\dot{O}-N=N-\dot{O}OH$ 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. (Особистий внесок – прийняв участь в розрахунках, в написанні статті).

26. Ecologically Pure Technology for the Direct Oxidation of Molecular Nitrogen to Nitric Acid / I. I. Zakharov, A. A. Ijagbuji, A. B. Tselishev, M. G. Loriya, V. V. Volrov, R. N. Fedotov, K. A. Tyulpinov // Nova Science Publishers, Inc. *Advances in Quantum System Research*. Editor: Zoheir Ezziane. – 2014. – P. 253–271. (Особистий внесок – прийняв участь в розрахунках, в розробці технології, в написанні статті).
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. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці механізму процесу, в розробці експериментальної установки, в розрахунках, в написанні статті).
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. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці методу, в розробці експериментальної установки, в розрахунках, в проведенні експерименту, в написанні статті).
29. The new pathway for methanol synthesis: Generation of methyl radicals from alkanes / I. I. Zakharov, A. A. Ijagbuji, A. B. Tselishev, M. G. Loriya, R. N. Fedotov // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2015. -№ 3. – P. 405 – 412. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці процесу, в розробці експериментальної установки, в розрахунках, в написанні статті).
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. – No. 2. – P.37 – 42. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці конструкції реактора, в розрахунках його параметрів, в написанні статті).
31. Transformation of n-alkanes of gasoline into components of motor fuels in cavitation field / O. B. Tselishev, M. H. Loriya, S. V. Boichenko, V. O. Nosach, I. O. Shkilniuk // *TEKA. COMMISSION OF MOTORIZATION AND ENERGETICS IN AGRICULTURE*. – 2017. – Vol. – 17. – № 2. – P. 25 – 30. (Осо-

бистий внесок – прийняв участь в розробці експериментальної установки, в проведенні експерименту, в написанні статті).

32. Synthesis of methanol from methane in cavitation field / O. Tselishchev, A. Ijagbuji, M. Loria, V. Nosach // CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY. – 2018. – Vol. 12. – №1. – P. 69 – 73. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці експериментальної установки, в проведенні експерименту, узагальненні результатів та в формуванні висновків, в написанні статті).

Патенти:

33. Пат. 59190А Україна МКВ С07С31/02, С07С31/04, С07С29/48. Спосіб отримання метанолу та інших аліфатичних спиртів / Д. М. Головка, В. В. Єрмоленко, В. В. Мілоцький, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія. – Заявл. 10.07.03; Опубл. 15.08.2003, Бюл. 8. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
34. Пат. 4102 Україна МКВ В01J12/00, С07С5/02, С07С6/00. Установа для переробки вуглеводневої сировини / В. В. Мілоцький, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія, Д. М. Головка, М. В. Кошовець, М. І. Азаров, В. В. Єрмоленко – Заявл. 30.12.03; Опубл. 17.01.2005. Бюл. 1. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці установки, в написанні патенту).
35. Пат. РФ на изобретение № 2265585 МКВ В01J12/00, С07С5/02, С07С6/00. Спосіб получения метанола и других алифатических спиртов / Д. Н. Головка, В. В. Милоцкий, В. В. Ермоленко, М. Г. Лория, А. Б. Целищев. – Заявл. 10.07.03; Опубл. 10.12.2005. Бюл. 34. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
36. Пат. 17630 Україна МКВ С07С31/00, С07С29/00. Спосіб отримання фенолу та нафтолу / О.Б. Целіщев, Р.В. Мілоцький, М. Г. Лорія, А.Й. Яворський. – Заявл. 20.02.06; Опубл. 16.10.2006. Бюл. 10. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).

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, М. В. Кошовець, А. В. Філончук, О. І. Захарова. – Заявл. 21.06.10; Опубл. 25.01.2011. Бюл. 2. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
38. Пат. 104811 Україна F15D 1/00 Гідродинамічний кавітаційний реактор / В. О. Носач, М. В. Кошовець, О. Б. Целищев, С. О. Голосов, Б. Г. Коляка, М. Г. Лорія, М. І. Азаров, С. П. Вшивцев, П. Й. Єлісеєв. – Заявл. 25. 06. 10; Опубл. 25.02.2011. Бюл. 4. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці конструкції реактора, в написанні патенту).
39. Пат. 104812 Україна С07С31/00 Спосіб отримання метанолу та інших кисеньвмісних сполук / О. Б. Целищев, М. В. Кошовець, В. О. Носач, С. О. Голосов, М. Г. Лорія, М. І. Азаров, П. Й. Єлісеєв. – Заявл. 25. 06. 10; Опубл. 25.02.2011. Бюл. 4. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
40. Пат. 81946 Україна МКВ С01В 21/40 (2006.01) Спосіб виробництва нітратної кислоти / І. І. Захаров, О. Д. Тюльпінов, О. Б. Целищев, М. Г. Лорія, Т. П. Ліщішина, Р. М. Федотов, К. О. Тюльпінов – Заявл. 25. 02. 13; Опубл. 10.07.2013. Бюл. 13. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
41. Пат. 93478 Україна МКВ С07С29/50. Спосіб одержання метанолу / О. Д. Тюльпінов, А. А. Іджагбуджі, Д. О. Тюльпінов, Р. М. Федотов, М. Г. Лорія, О. Б. Целищев. – Заявл. 23. 12. 13; Опубл. 10.10.2014. Бюл. 19. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
42. Пат. 105427 Україна С10G2/00 Установа для переробки вуглеводневої сировини / О. Б. Целищев, М. В. Кошовець, В. О. Носач, С. О. Голосов, М. Г. Лорія, М. І. Азаров, П. Й. Єлісеєв. – Заявл. 25.06.2015; Опубл. 25.03.2016. Бюл. 6. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці установи, в написанні патенту).

43. Пат. 121413 Україна МКВ С01В21/38. Установа для отримання азотної кислоти / В. О. Пономарьов, М. В. Кошовець, В. О. Носач, О. Б. Целищев, С.О. Голосов, О. Я. Лобойко. – Заявл. 03. 05. 17; Опубл. 11.12.2017. Бюл. 23. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці установки, в написанні патенту).

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. – Луцк. – 2006. – С. 131 – 132.

45. 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 фотоавтокаталитического 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. – м. Сєвєродонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Частина 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 реакцій окислення метану в метанол фотоавтокаталітичним методом / А. В. Філончук, І. І. Захаров, О. Б. Целищев, М. Г. Лорія /

- Матеріали I Української конференції «Реакції окиснення. Наука і технології» 6 – 8 вересня 2010 р. – м. Рубіжне. – 2010. – С. 70 – 72.
49. Квантово-химическое исследование механизма фотоавтокаталитического процесса окисления метана в метанол / А. Б. Целищев, И. И. Захаров, О. И. Захарова, М. Г. Лория / Тези доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технології і сталий розвиток» 12 – 15 травня 2010 р. – м. 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. – м. Туапсе. – с.56.
51. Фотоавтокаталітичне окиснення пропан-бутанової фракції в метанол / М. Г. Лорія, І. І. Захаров, О. Б. Целіщев, Є. Ю. Черноусов, А. В. Філончук // ВНТУ III 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. Лория, И. И. Захаров / Матеріали XIV Всеукраїнської науково-практичної конференції «Технологія 2011» 22 – 23 квітня 2011 р. – м. Северодонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Частина I. – С. 90–91.
53. Захаров І. І. Пряме перетворення пропан-бутанового газу в метанол / І. І. Захаров, М. Г. Лорія, О. Б. Целіщев / 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 Є. Ю. Новітня технологія одержання метанолу / Є. Ю. Черноусов, М. Г. Лорія, О. Б. Целіщев / Перша науково-практична конференція «Актуальні проблеми створення електронних засобів промислових автоматизованих систем» 25–26 жовтня 2011 р. – м. Северодонецьк. – 2011. – 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. – м. Сєверодонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Частина I. – С. 53–54.
56. Квантово-химическое моделирование активации молекулярного азота в присутствии перекиси водорода / И. И. Захаров, М. Г. Лория, А. Б. Целищев, Б. Ф. Минаев / Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку: Збірник наукових статей Третьої 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 И. И. Новый способ окисления атмосферного азота / И. И. Захаров, М. Г. Лория, 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 / A. A. Ijagbuji, M. G. Loriya, R. I. Afanasivski, A. B. Tselishev / Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Технологія 2015» 17 – 18 квітня 2015 р. – м. Сєверодонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Частина I. – С. 46–49.

ABSTRACT

Tselishev O.B. Scientific fundamentals of methods for the conversion of *n*-alkanes to high-octane motor fuel components. – Qualifying scientific work published as a manuscript.

Thesis for doctor of science degree in Technical Sciences in speciality 05.17.07 – Chemical technology of fuels and lubricants. – Volodymyr Dahl East Ukrainian National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, National Aviation University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2019.

Thesis is devoted to the study of methods for transformation of *n*-alkanes into high-octane motor fuel components based on the interaction of *n*-alkanes with hydroxyl radical.

It is established and proved that the hydroxyl radical is the most effective alkane activator (activation energy is $\sim E_a = 8$ kJ/mol), so, the processes based on the interaction of *n*-alkanes with a hydroxyl radical will be characterized by minimum energy consumption. In addition, the work showed that the hydroxyl radical plays a key role in the oxidation of molecular nitrogen to nitrous oxide.

The methods of industrial realization of hydroxyl radical generators are considered. The most promising of them are: photodissociation of nitric acid vapor ($\lambda \sim 330$ nm); photochemical interaction of nitrogen dioxide with water molecule ($\lambda \sim 420$ nm); dynamic cavitation of hydrogen peroxide; thermal decomposition of hydrogen peroxide ($T \sim 773$ K).

Photoautocatalytic and cavitation conversion of alkanes to high-octane motor fuel components are suggested.

For the proposed photoautocatalytic conversion of alkanes to high-octane motor fuel components a reactor design for laboratory and semi-industrial plants is developed. The optimum parameters of the reactor are determined. The choice of reactor structural materials is made. The process flow diagram of laboratory and semi-industrial processing plants of hydrocarbon raw materials into high-octane motor fuel components is suggested. With the help of the method of process flow analysis as an object of control, output, input regulating and perturbation coordinates of the photo-autocatalytic conversion of alkanes to motor fuel components are determined. The logical connection between them is defined. The plan for experimental studies of photo-autocatalytic conversion of alkanes to motor fuel components on the suggested plant is developed.

On the basis of material and energy balances a mathematical model for hydroxyl radical generator was developed, which allowed to select a source of UV radiation for the developed plant.

The method for determining the intensity of UV radiation in different spectral bands and the method for determining the absorption coefficient of UV radiation by a reaction mixture are proposed.

For the proposed cavitation conversion technology of alkanes to motor fuel components, the design of the cavitation reactor and the process flow diagram are developed. Materials for reactor and other equipment are chosen. The mathematical model of the leakage process of reaction mixture through the reactor nozzle is developed. The nozzle hole diameter, which is 0.7 – 1 mm, is determined. For the cavitation conversion of alkanes to motor fuel components, the shape of Laval subsonic nozzle is selected. The optimum flow rate through the nozzle, at which the process of cavitation begins, is determined to be 140 m/s.

An analysis of the proposed reactor for cavitation conversion of alkanes to motor fuel components as an object of control is performed. The output, input and perturbation coordinates of the process and the interconnection between them are determined. Based on this, a plan is proposed for experimental studies of cavitation conversion of alkanes to motor fuel components at the proposed plant.

Quantum-chemical calculations proved that the process of photo-autocatalytic conversion is carried out in four stages: photolysis of nitric acid vapor in near UV band (330 nm) to form a hydroxyl radical; activation of alkane molecule by a hydroxyl radical to form a methyl radical; methanol synthesis to obtain nitrous acid; oxidation of nitrous acid to nitric acid. It is shown that the process is thermodynamically resolved and has autocatalytic character. A key role in this process is played by the molecule of nitrogen dioxide, which is a very good hydrogen acceptor in the methanol synthesis reaction. The application of this mechanism has allowed to decrease by an order of magnitude the activation energy of the interaction reaction of methyl radical with the water molecule.

It is proved that only methanol is formed during methane processing, and during other alkanes processing, methanol and alkene molecule are formed.

It is shown that photo-autocatalytic conversion can also be carried out under visible light (420 nm). For this, photolysis of nitric acid vapor should be replaced by photolysis of a mixture of nitrogen dioxide and saturated water vapor.

Quantum-chemical calculations show that the formation of isoalkanes and aromatic hydrocarbons is possible during cavitation conversion of alkanes, and during cavitation conversion of a mixture of alkanes and hydrogen peroxide oxygenates can also be formed.

The quantum-chemical substantiation is given of activation and binding of molecular nitrogen in the form of N_2O through the interaction of N_2 with the hydroperoxide radicals HOO^* in an excited state, which are sensitized with singlet oxygen $O_2(^1\Delta_g)$. Generation of $O_2(^1\Delta_g)$ is realized through dimerization of hydroperoxide radicals in the reaction mixture. Further sensitization of the excited state of HOO^* with singlet oxygen $O_2(^1\Delta_g)$ can be considered as one of the mechanisms of synergistic effect in the oxidation of the substrate in the presence of hydroperoxide radicals. Based on this, the given work suggests a new method for nitric acid production – nitric acid reproduction. Realization of this method allows to stop using ammonia in nitric acid production.

All quantum-chemical calculation were carried out by molecular orbital (MO) method in the density functional theory (DFT) with the exchange-correlation functional B3LYP [212, 213] in the basis 6-311++G(3df,3pd) using packages of program Gaussian 92/DFT.

The technology of direct cavitation conversion of hydrocarbons to 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 gaso-

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

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. It is established that the most effective hydroxyl radical generator is the process of photolysis of nitric acid vapor, which occurs in the near UV band (wavelength 335 nm). 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 de-

degree of conversion by 1.05 – 1.1 times. This proves that a direct photo-autocatalytic conversion can be applied for both individual alkanes and for their mixtures. In the system of vapor-propane-butane gas-nitrogen dioxide, direct conversion can occur in the visible band (wavelength 420 nm). At the same time, the ratio vapor-propane-butane gas 1:1 is optimal when nitrogen dioxide concentration in propane-butane gas is ~ 5 %. This allows to obtain aqueous methanol solution with methanol concentration of 2.28 %, providing conversion degree of 1.06 %. The maximum concentration of methanol that was achieved during experimental studies is 2.70 % (steam – propane-butane gas ratio is 2:1). At this, the conversion degree of propane-butane gas to methanol is 2.52 %. In liquid products of photo-autocatalytic conversion of alkanes to methanol, except methanol, no oxygen-containing organic compounds were identified. This indicates a ~ 100 % selectivity of the proposed method of methanol production. The radiation source- high-pressure mercury lamp DRT-100 for a laboratory plant and DRT-1000 for semi-industrial plant fully meet the requirements of the process.

The feasibility calculations proved that the proposed technologies of direct conversion of alkanes to high-octane motor fuel components, including methanol, are characterized by high energy efficiency. This allows to speak of the competitiveness of the proposed cavitation and photoautocatalytic conversion technologies of n-alkanes to high-octane motor fuel components, since the cost of the products obtained even at laboratory plants is lower than at traditional productions.

The proposed photoautocatalytic conversion of alkanes to methanol allows for the processing of not only natural gas, propane-butane gas but also coal mine methane (CMM), which represents the main danger in Ukrainian mines and the global environmental threat. Thus, CMM can be considered as a high-quality source of fuel and chemical raw materials. Solving the problem of coal mine methane processing has a state social and environmental significance.

Economic calculations have proved that the industrial realization of photo-autocatalytic conversion technology of alkanes to methanol under Ukrainian mines working conditions has acceptable positive economic indicators.

Feasibility calculations of the proposed cavitation technology for conversion of n-alkanes to high-octane motor fuel components allow to conclude that an increase of octane number of gasoline by ~ 12 units is achieved by means of an increase of its cost of only 2.1 %, which is a perfectly acceptable result.

The proposed technologies allow to stop using such stages of high-octane motor fuel components production as conversion of alkanes to synthesis gas and isomerization, which occur at high temperatures and overpressure. This avoids the emissions of a large amount of flue (greenhouse) gases in the production of high-octane motor fuel components.

The novelty of the work is as follows. For realization of direct conversion of n-alkanes to high-octane motor fuel components, the promising for industrial realization ways of OH- radical generator production are determined: photo-dissociation of OH-containing compounds in the near UV band (250 – 400 nm) and in the visible band; thermal decomposition of H_2O_2 ($T \geq 573K$); dynamic cavitation of H_2O_2 , which allows to suggest cavitation and photo-autocatalytic conversion technologies of n-alkanes to high-octane motor fuel components.

The technology of cavitation conversion of n-alkanes to high-octane motor fuel components by converting them to isoalkanes, aromatic hydrocarbons and oxygenates with the use of an effective OH- radical generator of hydrogen peroxide dynamic cavitation process, was first suggested. This allowed to convert gaseous n-alkanes to methanol with ~ 10% degree of conversion and during conversion of low-octane gasoline to increase the octane number of gasoline by ~ 10–15 units by means of conversion of n-alkanes to high-octane motor fuel components.

The further development of the method of photochemical conversion of alkanes to methanol in the vapor phase (Ogura-Kataoke) was introduced by means of nitric acid (nitrogen dioxide) injection to the system of alkane-water vapor, which allowed to carry out the process in “soft” conditions at near UV band (in visible light) and increase the conversion degree to 3 %. It is proved that the products of this process can be methanol and nitric acid. This allowed to classify this process as photocatalytic.

Further development of processes of atmospheric nitrogen fixation by the mecha-

nism 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.

Design documentation to produce photoautocatalytic and cavitation pilot plants was developed.

The results of work are implemented in the educational process and used in the training of students of speciality 161 – Chemical technology and engineering at Volodymyr Dahl East Ukrainian National University.

Keywords: alkanes, hydroxyl radical, hydrogen peroxide, nitric acid, cavitation, photodissociation, motor fuel components, reactor, process flow diagram, methanol, iso-alkanes, toluene, octane number, economic indicators.

ЗМІСТ

	стор.
Перелік умовних скорочень	32
ВСТУП	33
Розділ 1. Аналітичний огляд	44
1.1. Застосування метанолу в моторних паливах.....	45
1.2. Дослідження ефективності використання метанолу та МТБЕ в якості КМП.....	48
1.3. Основні виробники й ринки збуту метанолу.....	51
1.4. Аналіз технологій виробництва метанолу.....	55
1.4.1. Історія та сировинна база отримання метанолу.....	55
1.4.2. Основні промислові технології виробництва метанолу.....	57
1.5. Огляд світових патентів способів отримання метанолу.....	62
1.6. Аналіз способів активації метану.....	72
1.6.1. Прямий фотоліз метану.....	76
1.6.2. Фотосенсибілізація ртуттю.....	77
1.6.3. Активація метану молекулярним киснем.....	78
1.6.4. Активація гідроксильним радикалом.....	78
1.6.5. Активація метану атомарним воднем.....	79
1.7. Аналіз методів одержання гідроксильного радикала.....	80
1.7.1. Радіоліз.....	80
1.7.2. Фотоліз.....	82
1.7.3. Реакції в холодній плазмі.....	83
1.7.4. Механічний вплив.....	85
1.7.5. Хімічний вплив.....	88
1.7.6. Термічний вплив.....	89
1.8. Одержання гідроксильного радикала шляхом фотолізу ОН- вмісних сполук.....	89
1.8.1. Фотоліз води.....	90
1.8.2. Фотоліз перекису водню.....	92

1.8.3.	Фотоліз наднітратної кислоти.....	92
1.8.4.	Фотоліз перексінітритної кислоти.....	93
1.8.5.	Фотоліз нітратної кислоти.....	93
1.8.6.	Фотоліз нітритної кислоти.....	94
1.8.7.	Фотоліз суміші H ₂ O і NO ₂	95
	Висновки до розділу 1.....	97
	Розділ 2. Методологія проведення досліджень кавітаційної та фотоавтокаталітичної конверсії <i>n</i>-алканів в КМП.....	99
2.1.	Опис методики визначення концентрацій вуглеводнів хроматографічним методом.....	99
2.1.1	Визначення масової частки метанолу	101
2.1.2.	Визначення масової частки вуглеводнів в рідких паливах.....	102
2.2.	Визначення октанового числа рідких палив.....	103
2.3.	Розробка конструкції реактора та схеми технологічної установки фотоавтокаталітичної конверсії алканів в КМП.....	104
2.3.1.	Визначення розмірів реактора.....	105
2.3.2.	Розробка конструкції реактора лабораторної установки та вибір матеріалів.....	107
2.3.3	Аналіз джерел УФ-випромінювання.....	111
2.3.4.	Розробка лабораторної установки для дослідження процесу фотоавтокаталітичної конверсії вуглеводнів в КМП у «м'яких» умовах.....	111
2.3.5.	Принцип роботи експериментальної фотоавтокаталітичної установки конверсії алканів в КМП.....	113
2.3.6.	Розробка реактора пілотної установки.....	114
2.3.7.	Розробка мобільної установки переробки вуглеводневої сировини.	115
2.4.	Розробка конструкції реактора та технологічної схеми конверсії вуглеводнів в КМП кавітаційним способом	119
2.4.1.	Розробка кавітаційного реактора для прямої конверсії вуглеводневої сировини у КМП. Розрахунок параметрів реактора.....	119

2.4.2.	Конструкція кавітаційного реактора конверсії вуглеводневої сировини в КМП.....	121
2.4.3.	Розробка технологічної схеми конверсії вуглеводневої сировини в КМП, що працює за кавітаційним принципом.....	123
2.5.	Методика оцінки розподілення інтенсивності УФ- випромінення...	126
2.6.	Методика визначення коефіцієнта поглинання УФ- випромінення реакційною сумішшю.....	132
	Висновки до розділу 2.....	137
	Розділ 3. Теоретичне обґрунтування процесів отримання КМП	140
3.1.	Передумови до роботи.....	140
3.2.	Квантово-хімічне моделювання реакцій активації метану.....	142
3.2.1.	Квантово-хімічне моделювання реакції активації метану гідроксильним радикалом.....	143
3.2.2.	Квантово-хімічний розрахунок реакції активації метану водневим радикалом.....	144
3.3.	Спіловер ОН- радикала в газовій фазі з водною парою.....	146
3.4.	Квантово-хімічні дослідження механізму фотохімічної конверсії метану в метанол.....	147
3.5.	Квантово-хімічне моделювання процесу фотоавтокаталітичного окислення метану в метанол.....	151
3.6.	Теоретичне дослідження побічних процесів при фотоавтокаталітичній конверсії.....	157
3.6.1.	Нітрування метану.....	157
3.6.2.	Квантово-хімічне моделювання процесу окислення молекулярного азоту	160
3.6.3.	Структурні та спектроскопічні параметри високоенергетичного інтермедіату HOO-N=N-OOH	161
3.6.4.	Молекулярно-орбітальна структура перехідного стану.....	164
3.6.5.	Теоретичні основи технології одержання азотної кислоти з молекулярного азоту за методом Караваєва – Нагієва.....	170

3.7.	Квантово-хімічне моделювання процесу фотоавтокаталітичного окислення гомологів метану в метанол.....	172
3.7.1.	Квантово-хімічне моделювання процесу фотоавтокаталітичного окислення ПБГ в метанол.....	172
3.7.2.	Квантово-хімічне моделювання процесу фотоавтокаталітичного окислення бензинів в метанол.....	175
3.8.	Розробка математичної моделі процесу утворення ОН- радикала на прикладі фотолізу пари нітратної кислоти.....	176
3.9.	Розробка математичної моделі процесу утворення радикала $\bullet\text{NO}_2$ при фотолізі нітратної кислоти.....	191
3.10.	Розробка математичної моделі процесу утворення метанолу.....	191
	Висновки до розділу 3.....	194
	Розділ 4. Експериментальне дослідження прямої кавітаційної конверсії вуглеводнів в КМП.....	202
4.1.	Аналіз технологічного процесу кавітаційної конверсії вуглеводнів в КМП.....	202
4.2.	Експериментальне дослідження прямої кавітаційної конверсії ПГ в метанол.....	203
4.3.	Експериментальне дослідження прямої кавітаційної конверсії ПБГ в метанол.....	207
4.4.	Дослідження кавітаційного способу перетворення моторних палив	211
	Висновки до розділу 4.....	229
	Розділ 5. Експериментальне дослідження технології прямої фотоавтокаталітичної конверсії алканів в КМП.....	233
5.1.	Дослідження процесу прямої конверсії природного газу в метанол фотоавтокаталітичним методом.....	235
5.1.1.	Дослідження впливу присутності пари перекису водню в реакційній суміші на процес прямої конверсії метану в метанол.....	235
5.1.2.	Дослідження впливу присутності пари нітратної кислоти в реакційній суміші на процес прямої конверсії метану в метанол.....	239

5.1.3.	Дослідження впливу потужності опромінення на концентрацію утворюваного метанолу.....	245
5.2.	Дослідження процесу прямої конверсії ПБГ в метанол фотоавтокаталітичним способом.....	248
5.2.1.	Дослідження впливу концентрації пари перекису водню в реакційній суміші на процес прямої конверсії ПБГ в метанол при використанні УФ- випромінювання.....	249
5.2.2.	Дослідження впливу концентрації пари нітратної кислоти в реакційній суміші на процес прямої конверсії ПБГ в метанол при використанні УФ- опромінення.....	253
5.2.3.	Дослідження впливу потужності УФ- опромінення на концентрацію метанолу при прямій конверсії ПБГ в метанол.....	258
5.3.	Експериментальне дослідження конверсії ПБГ в метанол у видимому діапазоні спектра.....	261
5.3.1.	Експериментальне дослідження впливу концентрації діоксиду нітрогену на концентрацію метанолу.....	261
5.3.2.	Визначення залежності концентрації метанолу при прямій конверсії ПБГ від потужності джерела видимого випромінювання.....	265
	Висновки до розділу 5.....	267
	Розділ 6. Аналіз техніко-економічних показників технології прямої конверсії метану в метанол.....	274
6.1.	Вибір сировинної бази.....	274
6.2.	Вибір моделі виробництва.....	277
6.3.	Дані про підприємство, що проектується.....	278
6.4.	Формулювання генеральної мети бізнесу.....	279
6.5.	Визначення витрат фізичних потоків на виробництво.....	281
6.6.	Ціноутворення.....	284
6.7.	Планування обсягу виробництва.....	286
6.8.	Планування витрат на організацію виробництва.....	287
6.9.	Розрахунок загальних витрат на випуск продукції.....	289

6.10.	Планування персоналу.....	293
6.11.	Планування фонду заробітної плати.....	295
6.12.	Планування результатів і витрат.....	296
6.13	Аналіз прямих матеріальних витрат на роботу кавітаційної усадно- вки конверсії <i>n</i> -алканів в високооктанові КМП.....	298
	Висновок до 6 розділу.....	300
	ВИСНОВКИ	307
	Список літератури.....	310
	Додатки.....	338

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АГС – аналізована газова суміш

БГ – біологічний газ

ВАК – вища атестаційна комісія

ВГ – вуглеводневий газ

ГК – газовий конденсат

ДМЕ – діметилловий етер

ДСТУ – державний стандарт України

ККД – коефіцієнт корисної дії

КМП – компоненти моторних палив

МТБЕ – метил-трет-бутиловий етер

МПЕ – метанольний паливний елемент

НАН – національна академія наук

НВП – науково-виробниче підприємство

НПЗ – нафтопереробний завод

ОЧ – октанове число

ПБГ – пропан – бутановий газ

ПГ – природний газ

ПГС – паро-газова суміш

ПДВ – податок на додану вартість

ПНГ – попутний нафтовий газ

ПрАТ – приватне акціонерне товариство

УФ- випромінювання – ультрафіолетове випромінювання

УФ- діапазон – ультрафіолетовий діапазон

УФО – ультрафіолетове опромінення

ФНА – флюїд нафтовий ароматичний

ШМ – шахтний метан

DFT – метод функціонала щільності

GTL- продукти – «gas-to-liquid» – продуктів

ВСТУП

Актуальність теми

Світова автомобільна індустрія виготовляє більш ніж 72 мільйони автомобілів на рік, при цьому з року в рік кількість нових автомобілів, що виготовляється, зростає. За оцінками експертів за наступні 20 років вона може зрости вдвічі. Сьогодні за світовою статистикою на 1000 осіб припадає 174 автомобілі. [1–4]. Конкурентна боротьба за світові ринки спонукає автовиробників постійно вдосконалювати технології виробництва, покращувати якісні та екологічні показники двигунів [5–18]. Це в свою чергу ставить перед виробниками моторних палив нові і більш складні завдання щодо виготовлення асортименту моторних палив, що відповідають сучасним вимогам. Поєднує зусилля конструкторів і нафтопереробників сучасна наука – хімотологія.

Технології виробництва товарних бензинів передбачають деструктивні процеси (наприклад, ізомеризація, алкілування), сутність яких є перетворення одних вуглеводнів (як правило, *n*-алканів) у високооктанові компоненти [19–24]. Також одним із технологічних ланцюгів є додавання різноманітних добавок: присадок та високооктанових КМП. Найбільш поширеними з таких добавок є оксигенати. Серед найбільш поширених оксигенатів слід відзначити метанол і етанол, а також етери, що можуть бути синтезовані з цих спиртів.

Сучасні бензини та дизельне пальне отримують або з нафтової сировини на традиційних нафтопереробних заводах, або шляхом синтезу з синтез-газу [19–24]. Однак і в першому і в другому випадках для отримання товарних бензинів та дизельного пального використовується дуже великий асортимент добавок (присадок), що мають, як правило, синтетичне походження. Так для отримання сучасного бензину використовують понад двадцять добавок. Причому кисневмісні добавки отримують із метанолу. Основне призначення цих присадок – довести основні показники якості моторних палив до необхідних значень: октанове/цитанове число, температуру та швидкість згоряння, екологічні показники відпрацьованих газів та т.ін.

В Україні з 2016 року 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, які можуть бути отримані з метанолу. Потреба в цих КМП сьогодні в Україні дуже значна і задовольняється шляхом імпортування їх з Росії, Білорусі, Литви, Румунії та інших країн. З цього можна заключити, що метанол є не тільки компонентом сучасних моторних палив, а й основною сировиною для отримання кисневмісних органічних добавок до моторних палив, що найбільш широко застосовуються в світі.

Не зважаючи на досягнення світової нафтопереробної галузі, вчені світу інтенсивно працюють над пошуком найбільш ефективних способів отримання високооктанових КМП. В Україні дана ситуація має надто гострий характер. Це викликано значною залежністю (до 80 %) економіки країни від імпорту нафти та нафтопродуктів. Особливість стану в сфері нафтохімії та нафтопереробки у цілому характеризується як критично депресійний.

Найбільш привабливим напрямом досліджень і розробок в паливній галузі є переробка *n*-алканів бензину, тобто саме тієї частини палива, яка псує його якісні показники, в високооктанові КМП, а саме в ізоалкани, ароматичні вуглеводні, олефіни, кисневмісні сполуки, простим, економічним та екологічно чистим способом. Якщо мова йде про газоподібні алкани, такі як БГ, ПНГ, ШМ цікавим є їхнє перетворення в спирти, наприклад в метанол, напряму, оминаючи стадію отримання синтез-газу. Отримані в такий спосіб перелічені речовини можна розглядати як високоякісне моторне паливо, або як високооктанові КМП, або як сировину для отримання високоякісних КМП, наприклад, олефінів для проведення процесу алкілування алканів, а метанол, як сировину для отримання МТБЕ, ДМЕ тощо.

Україна має шість потужних нафтопереробних заводів і лише одного виробника метанолу. Це ПрАТ «Севродонецьке об'єднання «АЗОТ». Технологія виробництва метанолу на цьому заводі є застарілою, що не дає можливості вітчизняному виробнику при суттєвому удорожчанні ПГ забезпечити конкурентоспроможну ціну. В наслідок цього підприємство з 2014 року не працює, а Україна стала

повністю залежною від закордонних постачальників метанолу. Ця ситуація призводить до посилення енергетичної залежності нашої країни і є вкрай небезпечною.

Аналіз сучасних робіт з отримання метанолу вказує на те, що в світі активно проводяться роботи з оптимізації існуючих технологічних схем та пошук нових більш ефективних каталізаторів синтезу метанолу. Ці заходи дозволяють скоротити витрати сировини й матеріалів на випуск одиниці продукції, що в остаточному підсумку призводить до зменшення собівартості продукції на 10 – 20 %. [1] Однак, при істотному розриві у вартості ПГ, який є основною сировиною для цілого ряду хімічних виробництв, від 50 доларів США за 1000 нм³ у країнах Азії й Близького Сходу до 300 – 500 доларів США за 1000 нм³ у Європі [2], можливості технологічної і параметричної оптимізації технологічних схем не дозволяють європейським виробництвам на рівних конкурувати з виробниками, що мають доступ до дешевого ПГ. У зв'язку із цим актуальними стають роботи, які спрямовані на розробку нових енергоефективних і екологічно чистих технологій. До основних напрямків 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 нітратвмісних речовин.

Більшість сучасних технологічних схем виробництва органічних продуктів, у тому числі й метанолу, побудовано на одержанні синтез-газу шляхом парової конверсії метану, яка відбувається при температурі ~ 1120 К і тиску 4 МПа. Дана стадія є найбільш енерговитратною у виробництві продуктів органічного синтезу й багато в чому визначає його собівартість. Постійне зростання вартості вуглеводневої сировини й у першу чергу ПГ, призводить до того, що ці виробництва стають нерентабельними. Одне з технологічних нововведень останнього часу – створення сполученого виробництва аміаку й метанолу. Слід зазначити, що можливості конструкторів і проектувальників з удосконалення існуючих технологій практично вичерпані.

Огляд сучасних робіт з синтезу метанолу вказує на те, що дослідники намагаються винайти спосіб синтезу метанолу напряму, оминаючи стадію конверсії метану в синтез-газ. Одним з перспективних напрямків у технології синтезу мета-

нолу є технологія неповного окислення метану, що запропонована проф. В.С. Арутюновим (інститут ім. Семенова НАН РФ). Даний процес будується на активації молекули метану киснем (енергія активації молекули метану киснем становить величину ~ 240 кДж/моль) і протікає при температурі ~ 873 К. Недоліком цього способу є невисокий вихід метанолу та те, що окрім метанолу отримується ще ціла 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 опроміненням (185 нм). Основним недоліком цього способу є низький ступень конверсії метану в метанол ($< 0,1$ %) 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, який дозволив би перевести процес в область близького УФ та збільшити ступень конверсії. Однак, будь-якого значущого результату вони не досягли. Цікавим в цьому процесі є те, що активація метану проводиться гідроксильним радикалом. Енергія активації цього процесу складає дивно малу величину від 8 (розрахункове значення, отримане в роботі) до 15 (експериментальне значення) кДж/моль у порівнянні з процесом активації молекули метану киснем 240 кДж/моль або атомарним воднем ~ 40 кДж/моль. Отже, процес, побудований на активації молекули метану гідроксильним радикалом, буде характеризуватися «м'якими» умовами й мінімальними енерговитратами.

Таким чином, розроблення, удосконалення та розвиток технологій отримання високооктанових КМП через перетворення *n*-алканів у ізоалкани, оксигенати та ароматичні вуглеводні 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 навчаль-

ного 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 0114 U 002876), «Кавітаційна технологія підвищення якості моторних палив» (номер державної реєстрації 0114 U 002875). 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 КМП;
- обґрунтування способу прямої конверсії *n*-алканів у високооктанові КМП;
- 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 КМП на основі активації *n*-алканів гідроксильним радикалом.

Предмет дослідження – технологічні аспекти та принципи конверсії *n*-алканів у високооктанові КМП.

Науково-прикладна проблема – розроблення, удосконалення та розвиток технологій отримання високооктанових КМП через перетворення *n*-алканів у ізоалкани, оксигенати та ароматичні вуглеводні.

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 Hyperchem 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 КМП 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 КМП 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 КМП 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 КМП, що дозволило збільшити ступінь конверсії *n*-алканів в 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 в 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 за-

пропонуванню нового способу отримання нітратної кислоти як каталізатора в умовах фотоавтокаталітичної конверсії *n*-алканів у високооктанові КМП 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 КМП, 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 КМП 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 «Хімтехнологія» (м. Сєвєродонецьк) 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 собівар-

тість 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.

Практична значущість роботи супроводжується екологічними ефектами, що полягає в тому, що запропоновані технології створюють можливість переробляти шахтний метан, попутний газ, біогаз в 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 ступенями «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.

Безпосередньо автором здійснено:

- інформаційний пошук та аналіз літературних даних за темою дисертації;
- розроблено наукові основи способів перетворення *n*-алканів у високооктанові КМП;
- запропоновано методику визначення інтенсивності УФ- випромінювання, та коефіцієнта поглинання УФ- випромінювання реакційною сумішшю;
- запропоновано конструкцію реактора та технологічну схему фотоавтокаталітичної установки для переробки вуглеводневої сировини;
- оптимізовано параметри реактора фотоавтокаталітичної конверсії;

- запропоновано конструкцію реактора та технологічну схему кавітаційної установки для переробки вуглеводневої сировини;
- оптимізовано параметри реактора кавітаційної конверсії;
- розробка плану експериментальних досліджень;
- організація та керування експериментальними дослідженнями;
- узагальнення і аналіз експериментальних даних, формування висновків;
- розроблено математичні моделі запропонованих процесів;
- запропоновані та обґрунтовані механізми реакцій розроблених технологій;
- аналіз енергетичних і економічних показників запропонованих технологій та обґрунтування доцільності їх впровадження.

Наукові роботи опубліковані у співавторстві з І. І. Захаровим, С. В. Бойченком, О. І. Захаровою, М. Г. Лорія, В. В. Мілоцьким, Р. В. Мілоцьким, А. В. Філончуком, А. Д. Тюльпіновим, К. О. Тюльпіновим, Є. Ю. Черноусовим, Т. П. Лецішиною, Б. П. Мінаєвим, А. А. Иджагбуджи, П. Й. Єлісеєвим, В. О. Носачем, Д. Д. Шаповаловим, М. І. Усовим, І. О. Шкільнюк, Р. М. Федотовим, В. В. Волковим, О.В. Шевченко

Співавторами наукових праць є науковий керівник та науковці, спільно з якими проведені дослідження. У наукових працях, опублікованих у співавторстві, дисертанту належить фактичний матеріал і основний творчий доробок.

Співавторами наукових праць дисертанта захищені такі дисертації А. А. Иджагбуджи: «Пряма конверсія пропан-бутанового газу в метанол», Севе́родонецьк, 2016. 137 с. (Науковий керівник к.т.н., доц. О. Б. Целіщев).

Усі наукові узагальнення, положення, результати, висновки та рекомендації, викладені у дисертації, виконані автором особисто.

Структура роботи.

Дисертаційна робота складається із вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури (302 посилання: 138 за кирилицею, 164 за латиницею), 15-ти додатків і містить 78 рисунки й 38 таблиць. Аналіз даних літератури наводиться в першому розділі, а також на початку кожного з підрозділів. Загальний обсяг дисертації становить 361 сторінку машинописного тексту. Обсяг основного тексту складає 307 сторінок

Апробація роботи. 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» (Сєверодонецьк 2006 – 2013), «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 хімотології. Теорія і практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів» (Київ 2017).

За результатами роботи була зроблена доповідь в Інституті проблем нафтохімії НАН Азербайджану в м. Баку.

Публікації і впровадження.

Основні результати дисертації викладені в 59 публікаціях, у тому числі 2 статті опубліковано як розділи колективної монографії, 30 наукових статей у фахових виданнях, з яких 6 одноосібних та 10 у виданнях, що входять до міжнародних науково-метричних баз, 15 тез доповідей на українських і міжнародних конференціях і симпозиумах, 10 патентів України на корисну модель, 1 закордонний патент на винахід

Матеріали дисертаційної роботи відображені в підручнику із грифом МОН України «Математичне моделювання технологічних об'єктів» і в навчальному посібнику із грифом МОН України «Фізико-хімічні основи радіоелектронних апаратів».

Результати роботи впроваджені на НВП «ІНТЕКО» (м. Сєверодонецьк), ТОВ «Хімтехнологія» (м. Сєверодонецьк) та в навчальний процес підготовки бакалаврів та магістрів кафедри хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія при викладанні дисциплін: «Основи технології переробки горючих копалин», «Перспективні технології та устаткування виробництв переробки горючих копалин».

РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

Як відомо загальна частина нафти в структурі світового споживання енерго-ресурсів складає ~ 35 %. Основними споживачами нафти у світі є США – 26 %, Японія – 8 %, Китай – 6 %, Росія, Німеччина, Бразилія, Північна Корея, Канада споживають на рівні 3 %, Індія, Франція, Італія, Велика Британія, Мексика на рівні 2 %, Іспанія, Саудівська Аравія, Іран, Індонезія, Австралія, Нідерланди, Тайвань на рівні 1 %, всі інші країни разом 23 %. [25–30]

З кожним роком абсолютна величина споживання нафти у світі збільшується приблизно на 3 %. Станом на 2016 рік ця величина склала приблизно 95 мільйонів барелів нафти на добу. Більша частина цієї нафти витрачається на виробництво різного виду палив, у тому числі моторних та авіаційних. Основними споживачами моторних палив є сільське господарство ~ 40 %, транспорт ~ 30 % та промисловість ~ 20 %. Збільшення попиту на нафту й визначається інтенсифікацією саме цих сегментів економіки [31].

Україна має шість нафтопереробних заводів, здатних виробити більш ніж 51 мільйон тон світлих нафта продуктів за рік. Станом на 2013 – 2015 роки в Україні працювали тільки два заводи. За 2013 рік вони переробили 2,91 млн. т. нафти, за 2014 – 2,17 млн. т. нафти, за 2015 – 0,68 млн. т. нафти. При цьому обсяг споживання бензину в Україні склав за 2013 рік – 3,75 млн.т, за 2014 – 2,91 млн.т., за 2015 – 2,34 млн.т, а дизельного пального за 2013 рік – 5,81 млн.т, за 2014 рік – 5,15 млн.т, за 2015 рік – 4,56 млн.т.

Зменшення обсягу споживання сирової нафти та нафтопродуктів обумовлено негативною ситуацією в українській економіці. При цьому відслідковується, що Україна не в змозі сьогодні самостійно забезпечити свій ринок нафтопродуктами.

Дефіцит компенсують нафтопереробні підприємства Росії, Білорусі, Румунії, Литви. Основною причиною такої ситуації є відсутність власної сировинної бази та застарілість технологій переробки нафти, що використовуються на вітчизняних нафтопереробних заводах.

Адже, зі сказаного можна зробити висновок, що актуальними напрямками для вітчизняної науки є пошук нових джерел сировини для виробництва КМП та інтенсифікація процесів переробки нафти на вітчизняних нафтопереробних заводах.

В якості альтернативного джерела сировини для отримання КМП можна розглядати БГ (метан), ШМ, ПНГ, якій отримують при переробці або добичі нафти, а також ПГ з малих родовищ, проведення магістральних трубопроводів до яких є недоцільним [31–45]. Найбільш доцільним є отримання з цих газів рідкої речовини, наприклад метилового спирту, простим та ефективним способом безпосередньо на місці їхнього видобутку. Надалі цей спирт може бути використаний в якості КМП, або може бути перероблений в інші КМП, наприклад, в МТБЕ, ДМЕ та інші.

Переваги такого підходу очевидні [32, 46–60]: по-перше, рідина, наприклад спирт, має значно більшу порівняно з газом теплотворну здатність [61], по-друге, вона може бути вивезена з місць видобутку залізничним або ж автомобільним транспортом і доставлена споживачеві, по-третє, реалізація похідних ПГ значно вигідніша, ніж реалізація самого ПГ. Отже, актуальним є питання розробки методів переробки вуглеводнів у рідкі продукти й технологічних схем, що реалізують дані методи, які б характеризувалися невеликою кількістю апаратів, малої метало- і енергоємністю, мобільністю.

Очевидно, що найпростішою рідкою сполукою, що є похідною сполукою метану, є метанол.

1.1. Застосування метанолу в моторних паливах.

Метанол є важливим продуктом органічного синтезу. Він використовується як вихідна сировина для одержання формальдегіду, синтетичних каучуків, метиламінів, диметилтерефталату, полівінілхлоридних, карбамідних смол, синтетичної оцтової кислоти, як добавка до моторних палив, що підвищує їхню антидетона-

ційну стійкість для паливно-енергетичних цілей, очищення стічних вод і в інших галузях науки й техніки [62]. Потреба в цьому важливому продукті органічного синтезу постійно зростає.

Здатність метанолу до повної або часткової заміни нафтових палив викликає зацікавленість в цьому продукті саме паливної галузі промисловості. Метанол відносно просто може бути отриманий з будь-якої вуглецевої сировини. В Україні, де немає потужних нафтових родовищ, але є запаси різних сортів вугілля, локальні газові родовища, великі запаси ШМ, а також існує можливість виробництва біологічної сировини, саме розвиток технологій метанолу може стати перспективним напрямом з подолання залежності від імпорту нафти та нафтових палив. Перспективним також є виробництво на основі метанолу МТБЕ та ДМЕ, що є рекомендованими високооктановими добавками до бензинів [32, 63–65].

Згідно з [62] активне використання метанолу в якості компонента змішаних бензинів розпочалось після введення обмежень по використанню тетраетилсвинцю (70–80- ті роки минулого століття). Хоча метанол важче запалюється, має меншу питому теплоту згоряння, але він дозволяє зменшити шкідливі викиди токсикантів, вуглеводнів та оксиду вуглецю та нітрогену від вихлопних газів. Тому, спочатку в США та Західній Європі, а потім і в Україні, метанол в кількості 2-3 % став традиційною добавкою до моторних палив. За ДСТУ 4839:2007 бензини марок А-92-Євро, А-95-Євро та А-98-Євро можуть містити 3 % метанолу та додатково ще 15 % простих ефірів, які можна отримати на його основі. Такі ж самі вимоги до вмісту цих сполук зберігаються і в новому стандарті ДСТУ 7687:2015 «Бензини автомобільні Євро».

Існує також ряд робіт [66–68], в яких досліджували додавання метанолу до дизельного палива. Дослідження проводились на різних модифікаціях двигунів та показали перспективність досліджень в цьому напрямку, особливо перспективним є використання емульсій «метанол-дизельне паливо», хоча при цьому необхідно провести значні модифікації двигуна та паливної системи.

В роботі [69] наведено порівняння фізико-хімічних характеристик метанолу та автомобільного бензину (табл. 1.1.). Властивості відрізняються достатньо суттєво.

Таблиця 1.1.

Порівняння метанолу та бензину як палив для двигунів

№	Показники	Метанол	Автобензин
1	Температура кипіння, °С	65	35-205
2	Густина при 15 °С, кг/м ³	795	720-780
3	ОЧ:		
	Моторний метод	94	76
	Дослідницький метод	111 (156 [6])	80-98
4	Теплота:		
	Випаровування, кДж/кг	1100	200
	Згоряння (нижча), кДж/кг	22707	42000
	Згоряння (нижча), кДж/л	15700	31500
5	Стехіометричне масове співвідношення повітря/паливо	6,4	14-15
6	Теплота згоряння стехіометричної суміші (теплопродуктивність), кДж/м ³	3500	3400
7	ГДК парів, мг/м ³	5	1000
8	Тиск насиченої пари при 38°С, кПа	12	35-100

При дотриманні коректного стехіометричного масового співвідношення повітря/паливо теплопродуктивність метанолу навіть перевищує показник для традиційного автомобільного бензину. За відсутності розвинуеного ринку модифікованих під метанол двигунів в нашій країні, використання сумішей «метанол-вуглеводневий бензин» є найбільш доцільним. В США та Західній Європі такі двигуни вже існують та використовують марки палива М-100 та М-85 [32], що представляють собою відповідно технічний метанол та суміш технічного метанолу та звичайного автомобільного бензину.

Дуже ретельне аналітичне дослідження впливу метанолу на властивості бензинів наведено в роботі [70]. При використанні метанолу ККД двигуна підвищу-

ється на 5-15 % порівняно з бензином. Це пов'язано з високою теплою випаровування метанолу, яка сприяє зниженню температури суміші і збільшенню маси паливо-повітряного заряду. При цьому зменшується тепловідведення в циліндрах двигуна і температура відпрацьованих газів. Потужність, за даними авторів, не знижується.

Однією з найбільш серйозних проблем, що ускладнюють застосування добавок метанолу, є особлива чутливість суміші бензину та метанолу до води. Різниця густини бензину і метанолу та висока розчинність останнього у воді призводять до того, що потрапляння навіть невеликих кількостей води в суміш веде до її негайного розшарування і осадженню водно – метанольної фази.

Схильність до розшарування підвищується з пониженням температури, збільшенням концентрації води і зменшенням вмісту ароматичних вуглеводнів у бензині. Такі палива отримали назву змішаних спиртових палив. Випробування однієї з композицій сумішевого палива показали збільшення потужності двигуна на 4—7 % та покращення паливної економічності (порівняно з чистим спиртом) на 10—15 %, при цьому вміст у відпрацьованих газах оксидів нітрогену знижується на 25—30 % порівняно з роботою на бензині [71].

Однак в тій же роботі [70] зазначається, що метанол має ряд недоліків. Основним є висока токсичність метанолу, корозійна активність і агресивність стосовно алюмінієвих сплавів, гум і інших конструкційних матеріалів [32], що підвищує ризик збільшення емісії летких органічних речовин, які можуть привести до зменшення концентрації озону. Для метанолу характерні викиди формальдегіду.

1.2. Дослідження ефективності використання метанолу та МТБЕ в якості КМП.

Для підтвердження ефективності використання метанолу та МТБЕ в умовах наявної в Україні сировини для виробництва бензинів були проведені власні дослідження зміни октанового числа ГК від додавання цих КМП, а також порівняння ефективності метанолу із іншими присадками, що збільшують ОЧ. Визначення ОЧ проводилося за допомогою портативного октанометру SHATOX SX-150. В якості вихідної сировини було обрано ГК ($\rho = 0,7159$ г/мл при 25 °С).

Порівняння залежностей зміни ОЧ за дослідним методом (RON) від об'ємної частки присадки для різних типів присадок наведена на рис. 1.1.

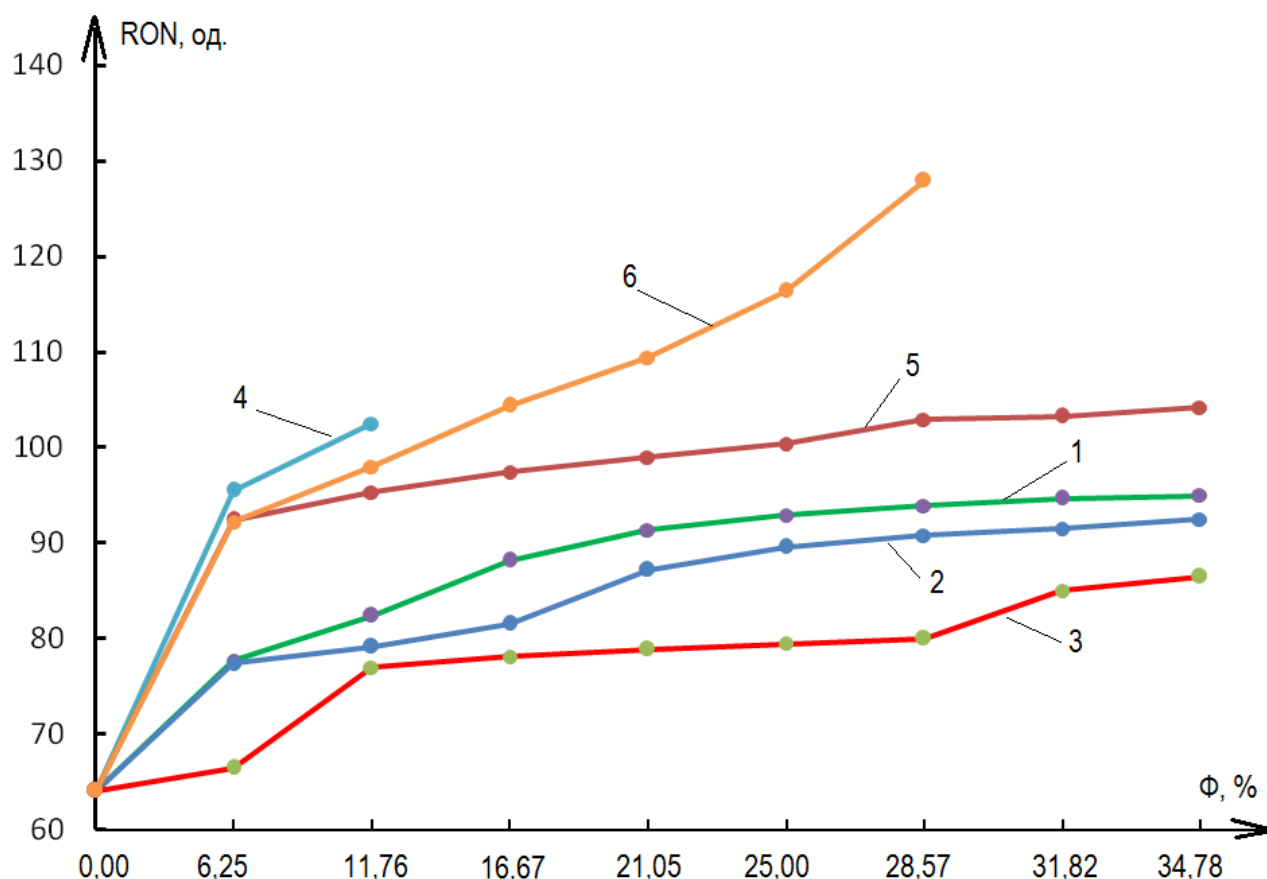


Рис. 1.1. Порівняння ефективності присадок різних типів:

1- комплексна добавка; 2 – ФНА; 3 – «REFORMATE 100» виробництва MOL, Угорщина; 4 – метанол; 5 – МТБЕ; 6 – суміш, метанолу та «REFORMATE 100».

Таблиця 1.2.

Дослідження антидетонаційних властивостей присадки МТБЕ ($\rho = 0,7250$ г/мл)

№	$\omega_{п, \%}$	$\phi_{п, \%}$	RON	MON
1	0,0	0,0	64,1	64,1
2	6,3	6,3	92,4	83,5
3	11,9	11,8	95,3	85,3
4	16,8	16,7	97,4	87,4
5	21,3	21,1	99,0	89,1
6	25,2	25,0	100,4	90,3
7	28,8	28,6	102,9	91,6
8	32,1	31,8	103,3	92,8
9	35,1	34,8	104,2	93,7

Позначення в таблиці 1.2.:

$\omega_{п}$, % – масова доля присадки в суміші із газовим конденсатом;

$\varphi_{п}$, % – об’ємна доля присадки в суміші із газовим конденсатом;

RON – ОЧ суміші за дослідницьким методом;

MON – ОЧ суміші за моторним методом.

Таблиця 1.3.

Дослідження антидетонаційних властивостей присадки «Метанол» ($\rho = 0,7844$ г/мл)

№	V _{ГК} , мл	V _п , мл	m _{ГК} , г	m _п , г	$\omega_{п}$, %	$\varphi_{п}$, %	RON	MON		
1	75	0	53,7	0,0	0,0	0,0	64,1	64,1		
2	75	5	53,7	3,9	6,8	6,3	95,5	90,6		
3	75	10	53,7	7,8	12,7	11,8	102,5	100,6		
4	75	15	Компоненти суміші розділяються відразу після змішування. Вимірювання ОЧ наявними засобами неможливе, тому що ОЧ вище граничного діапазону вимірювання.							
5	75	20								
6	75	25								
7	75	30								
8	75	35								
9	75	40								

Як можна побачити з рис. 1.1, і метанол, і МТБЕ і комерційні присадки, що розроблені на їх основі, здатні збільшити октанове число ГК із досяганням значень, характерних для бензинів А-92, А-95 і навіть А-98 в концентраційних межах, передбачених ДСТУ.

Згідно найновіших із наявних у вільному доступі статистичних даних [72] річне споживання бензинів в Україні складає біля 2,34 млн. т. Якщо б весь цей бензин вироблявся на українських НПЗ, то попит на метанол склав би біля 70 тис. т/рік лише як добавки в бензин і ще біля 130 тис. т на виробництво МТБЕ. Таким чином нагальні потреби в метанолі для вітчизняної нафтопереробної промисловості складають 200 тис. т/рік лише для задоволення внутрішніх потреб ринку. В Україні існує лише одне виробництво метанолу (ПрАТ «Севєродонецьке

об'єднання «Азот») продуктивність 100 тис. т/рік. Причому весь метанол, що там виробляється, є висхідною сировиною для виробництва оцтової кислоти та формальдегіду. Зараз це виробництво не функціонує вже майже 4 роки. Тому, розвиток нових технологій виробництва метанолу в Україні є актуальним науково-практичним завданням.

1.3. Основні виробники й ринки збуту метанолу.

Основними споживачами метанолу у світі є промислово розвинені країни. В 90-х роках ХХ сторіччя виробництво метанолу розвивалося високими темпами у зв'язку зі стрімко зростаючим попитом на МТБЕ, затвердженим у США «Законом про чисте повітря» в якості пріоритетного окиснювача автомобільного палива. Структура споживання метанолу промислово розвинутими країнами проаналізована на прикладі США та наведена на рис. 1.2.

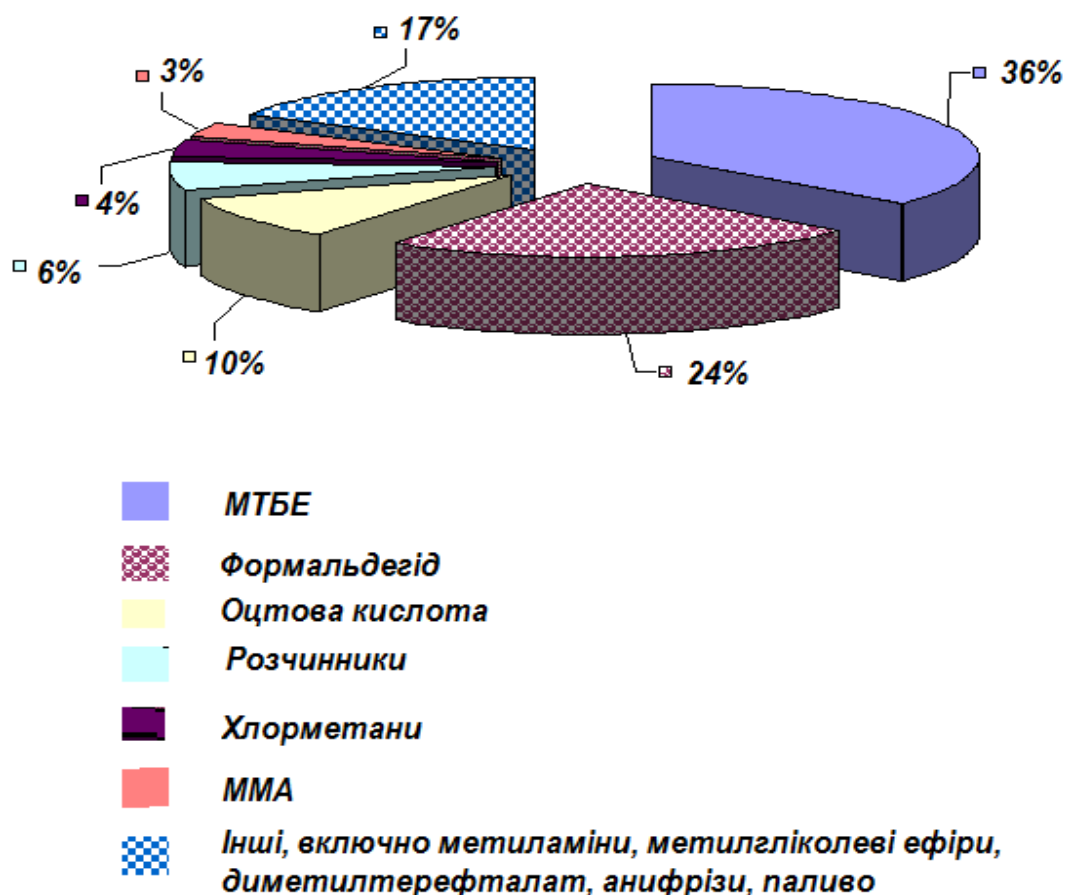


Рис.1.2. Структурна схема споживання метанолу в США

У середині 90-х років темпи зростання попиту змінилися, тому що його споживання в США наблизилося до максимуму, а пропозиція продукту на ринку задовольняла попит. Проте, в 1996–2000 рр. світові потужності по виробленню метанолу були розширені приблизно на 25 %.

ПГ є практично єдиним видом сировини для одержання метанолу. Істотне технологічне нововведення у виробництві цього продукту розроблено наприкінці 90-х років. Це сполучені процеси одержання аміаку й метанолу. Останній можна одержувати на аміачних установках у якості сопродукту. [32]

Ціни на ПГ мають принципове значення для розвитку виробництва метанолу. В останнє десятиліття зростання його виробництва відбувалося головним чином у країнах, що мають дешевий природний газ (наприклад, Тринідад і Тобаго, Чилі, Азербайджан).

У цей час найбільшим виробником метанолу у світі залишаються США. Хоча в 1996–2000 рр. об'єм виробничих потужностей у цьому секторі хімічної індустрії через нерентабельність скоротився приблизно на 25 %. У число великих виробників метанолу як і раніше входить Росія, а за підсумками останніх років до них можна віднести Саудівську Аравію, Тринідад і Тобаго, Нову Зеландію й Чилі. У перспективі потужності виробництв метанолу в країнах і регіонах з дешевим ПГ будуть зростати.

У Північній Америці продовжиться скорочення потужностей у зв'язку з підвищенням цін на ПГ. Так, у Канаді більша частина виробництв вже закрита, тобто країна більше не входить до числа великих виробників метанолу. У США процес скорочення виробництва й закриття підприємств буде тривати. Навіть при ціні на ПГ 40 дол./тис.м³ виробництво метанолу для деяких виробників у країні було збитковим. [32] На сьогоднішній день ціни піднялися в середньому до 300 дол./тис м³, що значною мірою знизило конкурентоспроможність американських виробників метанолу.

У зв'язку зі значними змінами географічної локалізації виробничих потужностей в останні роки піддалася змін і схема світової торгівлі метанолом, що склалася на початку 90-х років. Так, у США продукт поставляється, головним чином, з

Канади, Тринідаду й Тобаго, у Західну Європу – з Росії, Канади й країн Середнього Сходу, у Японію – з Канади, країн Середнього Сходу й Океанії. Канада, що поставляла більше 40 % імпортованого США метанолу, тепер не є його основним експортером у цю країну. Значно скоротилися продажі метанолу з Канади в Західну Європу і Японію. Тепер ці поставки здійснюються із Чилі.

У перспективі обсяг світової торгівлі метанолом повинен збільшитися. За розрахунками експертів, у США через скорочення виробництва метанолу споживання продукту власного виробництва знизилося к 2010 р. до 50 % (у середині 2000-х років цей показник був на рівні 75 %). Інша причина – ріст попиту на МТБЕ в Західній Європі й Азіатському регіоні.

У Західній Європі не передбачається будівництво нових потужностей з виробництва метанолу, а введення з 1 січня 2000 р. нових специфікацій на автомобільний бензин у більшості країн регіону викликало підвищений попит нафтопереробників на МТБЕ й, відповідно, на метанол.

Азіатські країни продовжують використовувати МТБЕ в якості основного засобу в боротьбі за чистоту вихлопних газів автомобільного транспорту. З виходом регіону з економічної кризи, передбачається значний ріст попиту на автомобілі, що спричинить ріст попиту на метанол.

Сьогодні метанол є сировиною головним чином для хімічної промисловості. По оцінках закордонних фахівців, існує кілька областей застосування метанолу, які за умови розробки нових економічних технологій, можуть значною мірою вплинути на ріст попиту на цей продукт.

Зокрема, високі ціни на нафту диктують необхідність застосування технології «від метанолу до олефінів» («МТО»). Застосування саме цієї технології доцільно, якщо в якості сировини використовувати ПГ, місця видобутку якого, як правило, значно віддалені від місць споживання й переробки. Ця проблема може бути вирішена шляхом будівництва повного виробничого комплексу, що включає переробку ПГ в метанол, метанолу в олефіни, олефінів – у пластмаси. Альтернативою цьому може бути транспортування метанолу на існуючі крекінг-виробництва.

Наразі розробляється безліч технологій, що припускають використання метанолу як палива для прямого спалювання й для паливних елементів, а також для одержання бензину або КМП. Просування технології конвертування метанолу в бензин або інші продукти, одержувані в цей час тільки з нафти, може суттєво підняти попит на нього.

Становить інтерес використання метанолу як дешевого палива на силових станціях, обладнаних газовими турбінами з комбінованим циклом по паливу. За даними фахівців, буде потрібна незначна модифікація цих установок при переведенні їх на метанол.

Компанія Foster Wheeler ліцензувала процес одержання метанолу паливного сорту. Компанія планує розробити цей процес до комерційного застосування з метою одержання метанолу, який можна використовувати в якості альтернативного палива на силових електростанціях, що працюють на зрідженому ПГ. Компанія Methanex та інші виробники метанолу хімічного сорту також розглядають можливість виходу на цей ринок.

До програми по створенню МПЕ підключилися як найбільші компанії з виробництва метанолу – Methanex і Statoil, так і ряд автомобілебудівних фірм, зокрема Форд і Даймлер Крайслер, які розробляють відповідні двигуни.

Двигуни з МПЕ з'явилися на ринку в 2004 р. За розрахунками фахівців, витрати на заправні станції для автомобілів з МПЕ будуть на прийнятному рівні, причому з цією метою можуть бути переустатковані існуючі бензоколонки. Однак у цієї технології є супротивники. Зокрема, компанія General Motors, яка припускає випускати до кінця поточного десятиліття щорічно сотні й тисячі автомобільних двигунів на базі паливних елементів, ще не визначилася, яке саме паливо буде застосовуватися для цієї мети. Однією з перешкод для використання метанолу з цією метою компанія вважає екологічну проблему, пов'язану із забрудненням метанолом ґрунтових вод.

По оцінках СМАІ, використання метанолу як палива почало швидко поширюватися з 2007 р. За розрахунками, частка цього ринку в загальному попиті на метанол до 2020 р. збільшиться до 6,7 %, сьогодні вона становить приблизно 2,5%.

1.4. Аналіз технологій виробництва метанолу.

1.4.1. Історія та сировинна база отримання метанолу. Цікаві етапи вивчення метанолу, як самої речовини, так і розвитку способів його виробництва. Уперше виявлений Боулем в 1661 р. у продуктах сухої перегонки деревини, метанол у чистому виді був виділений лише через два сторіччя в 1834 р., Думасом і Пеліготом. У цей же час була встановлена його хімічна формула. А в 1857 р. Бертло синтезував метанол омиленням метилхлориду.

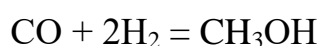
Серед багатьох зарубіжних вчених, що займалися питаннями, що стосуються метанолу, слід назвати перш за все таких, як М. Бойлер, Ж. Дюма і Е. Пеліго, М. Бертло, А. Мігташ, М. Гудман, М. Сьютон, Ейплфорд і ін. Зарубіжні фірми виробники метанолу: «BASF» (Німеччина), «Chemical Systems inc.» (США), «ICI» (Великобританія), «Haldor Topsoe» (Данія), «Lurgi», «ToyoEngineering», «PetroWorld»(Південна Африка).

Виробництво метанолу з оксидів вуглецю й водню вперше було здійснено в Німеччині в 1923 р. процес проводився під тиском 25–35 МПа на цинк-хромовому каталізаторі при температурах 593 – 653 К. Завдяки ряду економічних і технічних переваг метод одержав швидкий повсюдний розвиток і безупинно вдосконалювався на всіх стадіях процесу. До теперішнього часу збільшилися масштаби виробництва, змінилася структура сировинної бази, різко розширилося коло споживачів метанолу.

В 60-х роках в Англії був розроблений й освоєний промисловістю синтез метанолу під тиском близько 5 МПа на мідному низькотемпературному каталізаторі. Це підняло виробництво метанолу на новий технічний рівень, спростило апаратурне оформлення стадії синтезу, поліпшило якість метанолу-сирцю й економічні показники процесу. В 70-і роки в зв'язку з розробкою великих одноагрегатних виробництв метанолу потужністю до 400–750 тис. тон/рік тиск на стадії синтезу при використанні мідних каталізаторів було збільшено до 8–10 МПа. У цей час практично всі знову створювані виробництва метанолу були засновані на синтезі його з оксидів вуглецю й водню в присутності низькотемпературних каталізаторів під тиском 5–10 МПа.

Перше виробництво метанолу в СРСР було створено в 1934 р. на Новомосковському хімічному комбінаті. Сировиною служив водяний газ, одержуваний газифікацією коксу. Синтез проводили під тиском 25 МПа на цинк-хромовому катализаторі, ректифікацію здійснювали періодично. У післявоєнний період було створено кілька виробництв з агрегатами потужністю 25–30 тис. т у рік під тиском 30–32 МПа.

Сировиною для синтезу метанолу є технологічний вихідний газ, який може бути отриманий шляхом: перетворення ПГ і ПНГ, синтез-газу після виробництва ацетилену або аміаку, рідких (нафти, мазуту) і твердих палив (вугілля, сланців). У зв'язку з тим, що метиловий спирт можна отримати майже з усіх типів сировини, виробництво метанолу може ґрунтуватися на тій же сировинній базі, що й виробництво аміаку [73, 74]. На вибір сировини для виробництва метанолу впливають в першу чергу запаси ресурсів і собівартість сировини в місці будівництва. Згідно реакції синтезу метанолу:



відношення $\text{H}_2 : \text{CO}$ в сировинному газі має становити 2 : 1. Що стосується технічних вимог, то синтез метанолу виконують за циркуляційною схемою при відношенні $\text{H}_2 : \text{CO}$ в межах 1,5 – 2,25 при надлишку H_2 у вихідному газі. Залежно від умов синтезу (температура, елементний склад катализатора, тиск) і від способу отримання висхідного газу, кількість CO_2 змінюється в межах від 1,0 до 15,0 % (об'ємних). З економічної та технічної точки зору, а також за вмістом небажаних домішок в якості сировини для виробництва метанолу ПГ і ПНГ становлять найбільший інтерес, ніж газ, отримані з твердого палива. Залежно від родовища різниться компонентний склад ПГ, який складається в основному з метану, його найближчих гомологів і інертного газу. Велика кількість багатотоннажних виробництв метанолу ґрунтується на використанні ПГ. З метою отримання висхідного газу, необхідного для подальшого виробництва метанолу, використовують різні окиснювачі (водяна пара, кисень, двоокис вуглецю та ін.). В залежності від цього розрізняють наступні способи конверсії: паро-вуглекислотна при атмосферному

або підвищеному тиску, паро- вуглекислотна з застосуванням кисню, високотемпературна і паро-вуглекислотна газифікація рідких палив [75].

Якщо в якості сировини використовують тверде паливо (кокс, сланці, вугілля), то його піддають газифікації водяною парою при атмосферному або при підвищеному тиску. В даний час цей спосіб отримання застарів, хоча його розвиток для України є перспективним з огляду наявності великих запасів вугілля.

1.4.2. Основні промислові технології виробництва метанолу. Відомо кілька способів одержання метанолу: суха перегонка деревини й лігніну; термічне розкладання солей мурашиної кислоти; синтез із метану через метилхлорид з наступним омиленням, і, нарешті, неповне окислювання метану на каталізаторах або без каталізаторів під тиском.

Численні технологічні схеми виробництва метанолу включають такі обов'язкові стадії:

- гідродесульфурізація (очищення синтез-газу від сірчистих сполук, карбонілов заліза та ін.). Виділений при очищенні сірководень поглинається цинковими поглиначами. Очищення синтез-газу від сірки обумовлене отруйними властивостями по відношенню до нікелевих каталізаторів [76];

– парова або паровуглекислотна конверсія ПГ в синтез-газ. На цій стадії газ стискають після охолодження і конденсації водяної пари;

- синтез метанолу за допомогою каталізаторів. Після виходу з реактора в газі міститься 3–5 % CH_3OH , відбувається конденсація продуктів реакції, а решту газу знову змішують з висхідним газом і направляють в реактор.

Залежно від апаратурного оформлення всі технологічні схеми поділяються на три групи [77]:

1. Синтез метанолу при високому тиску на цинк-хромових каталізаторах (температура 623 – 693 К, тиск 20–35 МПа). В даний момент цей процес синтезу метилового спирту застарів і витісняється синтезом при низькому тиску.

2. Синтез метанолу при низькій температурі (523 – 573 К). При більш низькому тиску використовуються низькотемпературні каталізатори, що дозволяють зменшити енерговитрати на стиснення газу і збільшити ступінь його конверсії.

Промисловий синтез метанолу з оксидів вуглецю й водню при низьких температурах (473 – 573 К) може бути проведений при різних тисках. Природно, при зміні тиску міняються й фізико-хімічні властивості реагуючих компонентів (густина, в'язкість, швидкість дифузії, здатність до адсорбції й т.п.). І хоча загальні закономірності процесу утворення метанолу зберігаються, вплив окремих технологічних факторів на його вихід (продуктивність каталізатора), вміст і сполуки домішок буде різний. З підвищенням тиску за інших рівних умов збільшується також рівноважний вміст метанолу в газі.

У результаті досліджень визначені три області тисків, при яких здійснюється промисловий синтез: 3,9–5,9, 8,8–14,7 і 24,5–39,2 МПа. Для кожної з них запропоновані свої мідні каталізатори, що розрізняються вмістом міді й термостійких домішок. [32]

Синтез під тиском 3,9–5,9 МПа. Для виробництва метанолу в цьому інтервалі тисків використовують мідь-цинк-алюмінієві каталізатори. У нашій країні такий каталізатор відомий під маркою СНМ-1. Дуже висока активність каталізатора у початковий період дозволяє працювати вже при температурі газу на вході в колону ~ 483 – 488 К. Однак згодом активність каталізатора на першій полиці трохи знижується, тому через 5-6 місяців роботи температуру газу на вході в зону реакції доводиться підвищувати до 492 – 597 К. У результаті зростає й температура газу на виході з колони.

Звісно, що при синтезі метанолу на мідних каталізаторах продуктивність й особливо тривалість експлуатації каталізаторів більшою мірою залежать від вмісту діоксида вуглецю в циркуляційному газі. Максимальний вихід метанолу на мідних каталізаторах спостерігається при вмісті діоксида вуглецю в межах 4,5–5,5 %.

З підвищенням вмісту інертних компонентів у газі продуктивність каталізатора зменшується. Особливо різко це помітно в інтервалі концентрацій 15–25 %.

Продуктивність каталізатора залежить також від об'ємної швидкості газу, вибір якої для промислових агрегатів обумовлений активністю каталізатора, сполуки

газу, опором системи, конструктивними особливостями реактора синтезу й економічних міркувань. [77, 78]

Синтез під тиском 9,8–15,0 МПа. У світовій промисловій практиці впроваджені виробництва метанолу на низькотемпературних каталізаторах під тиском 4,9 МПа потужністю 100–300 тис. т. у рік. Подальше підвищення продуктивності стримується різким збільшенням габаритів устаткування й комунікацій. У зв'язку із цим розроблені низькотемпературні каталізатори для тисків у циклі синтезу 9,8–29,4 МПа, на яких вивчений вплив технологічних параметрів процесу на вихід метанолу. Закономірності синтезу в основному зберігаються, однак зміна парціальних тисків компонентів і їхньої стискальності накладають на процес свої особливості.

Температура процесу є одним з найважливіших технологічних параметрів експлуатації промислових виробництв. При її підвищенні продуктивність всіх каталізаторів проходить через максимум. Робоча температура синтезу залежить від активності каталізатора: чим активніше каталізатор, тим при більш низькій температурі утвориться метанол із прийнятною для промислових умов швидкістю. Оптимальна температура процесу при цьому буде також більш низкою й для різних каталізаторів складе: СНМ-1 – 533 К, СНМ-3 – 543 К, СНМ-2 – 553 К.

Для розробки економічно більш доцільної схеми важливо знати вплив вмісту реагуючих компонентів у циркуляційному газі на продуктивність каталізатора.

Порівнюючи залежності продуктивності каталізатора від параметрів процесу під тиском 5 і 10 МПа, можна зробити висновок, що з підвищенням тиску вплив технологічних факторів позначається більш помітно.

Синтез під тиском 19,6–29,4 МПа. Збільшення потужності одноагрегатних виробництв метанолу під низьким тиском ускладнюється створенням і транспортуванням великогабаритного встаткування. У цей час розроблені виробництва метанолу під тиском до 10 МПа потужністю до 400 тис. т в одному реакторі. При подальшому збільшенні одиничної потужності агрегатів розумно підвищувати тиск у циклі синтезу.

Хімічний склад низькотемпературних каталізаторів, які застосовують при синтезі метанолу й конверсії оксиду вуглецю, ідентичний. У зв'язку із цим дослідники, що розробляють каталізатори для конверсії оксиду вуглецю, часто рекомендують використовувати ці ж каталізатори при синтезі метанолу.

Тиск у системі синтезу визначає як апаратурне оформлення процесу, так й інтенсивність його протікання. З підвищенням тиску, як правило, ускладнюється розробка й виготовлення апаратів, але це дозволяє зменшити їхні габарити й сприяє інтенсифікації процесу.

Таким чином, якщо при створенні високопродуктивних агрегатів збільшення одиничної потужності стримується розмірами апаратів, треба насамперед підвищувати робочий тиск процесу.

При проведенні синтезу метанолу на низькотемпературних каталізаторах варто враховувати їхню підвищену чутливість до зміни технологічних параметрів: температури, складу вихідного й циркуляційного газів, що вимагає відповідної уваги при експлуатації каталізатора.[79]

3. Синтез метанолу в трифазній системі «газ–рідина–твердий каталізатор». В 70-х роках розроблений процес синтезу метанолу в трифазній системі. Дана система відрізняється від вищенаведених двофазних систем («газ – твердий каталізатор») тим, що в трифазній концентрація метанолу в суміші доходить до 15 % замість 5 % для двофазних. Трифазний синтез проводиться в суміші з каталізатора і інертної рідини, через яку барботується синтез-газ.

Сутність процесу полягає у тому, що взаємодія оксидів вуглецю й водню здійснюється в реакторі з використанням здрібненого каталізатора, псевдозрідженого в циркулюючому потоці рідкого інертного вуглеводню, тобто синтез проводять у системі «газ–каталізатор – інертна рідина». Рідка фаза сприяє рівномірному розподілу газового потоку по перетину реактора, близького до ізотермічного й ефективного використання тепла реакції.

Розроблений процес призначається в основному для енергетичних цілей з використанням синтез – газу, отриманого газифікацією вугілля.

Параметри процесу такі: температура 473 – 553 К; тиск 3,4–10,3 МПа; об'ємна швидкість газу $(2-4) \cdot 10^{-3} \text{ г}^{-1}$; в якості рідкої фази можна використати парафіни, циклопарафіни, ароматичні вуглеводні, мінеральні масла.

Трифазний синтез метанолу характеризується рядом переваг: простота конструкції реактора, досить рівномірний розподіл рідини й газу по площі поперечного перерізу реактора, можливість уведення й виводу з системи каталізатора без її зупинки, ефективне використання тепла реакції з одержанням пари.

У зв'язку зі збільшенням потреби в метанолі з'являються нові перспективні методи виробництва:

- синтез метанолу прямим окисненням метану повітрям на цинк-нікель-кадмієвому каталізаторі. В якості сировини в даному випадку може використовуватися ПГ і ПНГ безпосередньо зі свердловин;

- спільне виробництво метанолу та спиртів $\text{C}_2\text{--C}_4$, які використовуються спільно в якості добавок до моторного палива;

- спільне виробництво метанолу та аміаку на основі конвертованого газу, що забезпечує раціональне використання сировини. [78]

Єдиним виробником метанолу на території України залишається ПрАТ «Сєверодонецьке об'єднання «Азот» (м. Сєверодонецьк) – найбільше хімічне підприємство України, що випускає такі види товарної продукції, як аміак, нітратні мінеральні добрива, органічні спирти й кислоти, товари побутової хімії, вироби з полімерів і полімерних плівок. Технологічний процес виробництва метанолу на підприємстві був розроблений Сєверодонецьким ДНДІ «Хімтехнологія». Встановлена потужність виробництва метанолу на 1 січня 2007 року становила 190 тис. т/рік, головний агрегат виробництва метанолу М-100-1 був уведений в експлуатацію 1976 року.

Основною сировиною для виробництва є: конвертований газ, отриманий методом каталітичної конверсії ПГ з водяною парою й киснем; «відкидний» газ виробництва оцтової кислоти; синтез-газ – відходи виробництва ацетилену. [32, 76]

Технологічний процес виробництва метанолу на ПрАТ «Сєверодонецьке об'єднання «Азот» заснований на одержанні метанолу з водню, оксиду й діоксиду

вуглецю під тиском не більше 5,3 МПа при температурі не більше 573 К. Синтез метанолу здійснюється на мідь-цинк-алюмінієвому каталізаторі. Процес проводиться без очищення вихідного газу від неграничних вуглеводнів (ацетилену, етилену), кисню й інших мікродомішок. Отриманий метанол-сирець зазнає ректифікації з одержанням метанолу-ректифікату й метанолу сирцю-відходу. Завдяки великим інвестиціям від співзасновника ПрАТ «Севєродонецьке об'єднання «Азот» – американської інвестиційної компанії Worldwide Chemical, підконтрольної одному із провідних постачальників і виробників хімічних добрив IBE Trade Corp, – на підприємстві був виконаний цілий ряд технічних заходів щодо поліпшення роботи цеху оцтової кислоти, інтенсифікації роботи виробництв синтезу й ректифікації метанолу, поліпшенню технології виробництва карбамід – формальдегідних смол.

За 2006 рік підприємством було випущено 205,355 тис. т метанолу, що на 5,2% (195,025 тис. тон) вище показника 2005 року й на 11,8 % – рівня 2004 року. До 2014 року підприємство працювало стабільно, постійно нарощуючи випуск метанолу, що обумовлено ростом поставок на внутрішній ринок і збільшенням споживання спирту для власного виробництва оцтової кислоти, а також з початком реалізації метанолу на закордонних ринках. Частка реалізації на внутрішньому ринку в натуральному виразі за 2006 рік склала 56,362 тис. т, або 79,82 % від загального об'єму реалізації. Частка реалізації на зовнішньому ринку в натуральному виразі за 2006 рік становить 14,521 тис. тон, або 20,18 % від загального об'єму реалізації в 2006 році.

Наразі, у зв'язку з економічною та політичною ситуацією в Україні, метанол в Україні не виробляється. Середня ціна реалізації на внутрішньому ринку становить близько 1000 доларів за тонну з урахуванням ПДВ. Дефіцит метанолу на внутрішньому ринку України компенсується імпортом продуктом. Сьогодні метанол імпортують в Україну в основному з Росії, Азербайджану, країн східної Європи, та Близького Сходу.

1.5. Огляд світових патентів способів отримання метанолу.

Огляд світових патентів по країнах-лідерах у виробництві метанолу і розробці метанольних технологій показав, що в останні роки робляться активні спроби

розробити нові способи отримання метанолу з ПГ, які виключали б високі тиски, високі температури і використання дорогих каталізаторів. Все це дозволило б значно здешевити кінцевий продукт. Крім того, відмова від високих тисків і температур дозволить значно скоротити металоємність апаратів, відмовитися від використання потужних компресорних установок, що дозволило б розробити мобільні установки, які можна було б розміщувати навіть на автоплатформах.

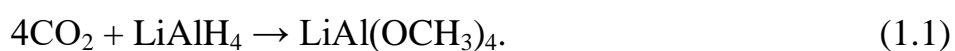
Суть цих методів полягає в реалізації різного роду способів підведення енергії, необхідної системі для активації реагуючих мас та ініціювання хімічної реакції. Огляд сучасних патентів по провідних країнах-виробниках метанолу вказує на те, що велика увага розробників прикута до використання нестандартних підходів: фотоліз, радіоліз, використання кавітації, активація каталізаторів процесу синтезу метанолу електромагнітними, ультразвуковими коливаннями і т. д. Найбільш суттєві результати в цій області були досягнуті Огура Котаро (Японія), Савада Сінзі (Японія), Чарлі С. Тоун (США).

В патенті 5-21897 [80] запропоновано спосіб одержання метанолу із вуглекислого газу і гідридів металів з використанням сонячної енергії. Гідриди металів наносять на теплоакумулюючу стрічку, яка виконана у вигляді нескінченної стрічки. Поверхня стрічки опромінюється сонячним світлом. В результаті взаємодії двоокису вуглецю, водню і гідридів металів під дією сонячного світла утворюється метанол.

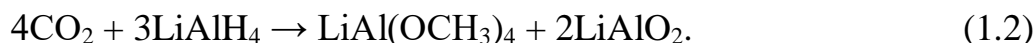
В якості гідридів металів використовують, наприклад, алюмогідрид літію (LiAlH_4), що має сильні відновні властивості і який піддається активації при порівняно низькій температурі, наприклад, при температурі не більше 423 К.

Вуглекислий газ подають до геліоконцентратора в тому вигляді, в якому він присутній в атмосфері або у збагаченому вигляді, в достатній кількості щодо гідридів металів, забезпечуючи безпосереднє утворення метилатів металів.

Процес отримання метилатів протікає за наступною схемою:



Але якщо подавати вуглекислий газ в недостатній кількості, то буде спостерігатися небажане утворення алюмоксида літію згідно за наступним рівнянням:



Далі бажано подавати водень у великому надлишку щодо гідридів металів. При цьому метилати металів перетворюються в гідриди з утворенням метанолу.

Недоліком даного способу є те, що:

- метанол фактично отримують з того ж синтезу – газу, який використовують на діючих виробництвах;
- крім того, використання гідридів металів істотно ускладнює конструкцію реакційного вузла і робить його практично непридатним для його використання у великотоннажних виробництвах;
- для того щоб виділяти метанол з метилатів металів і регенерувати гідриди металів додатково необхідно подавати водень, який є дорогим продуктом.

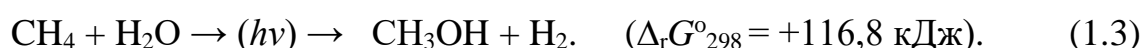
Тобто даний спосіб у тому вигляді, в якому він заявлений, не представляє інтересу для промислового застосування.

В патенті 62-249938 [81] описаний процес синтезу метанолу під дією світлового випромінювання на суміш метану і водної пари. Взаємодія метану і водної пари проводять, забезпечуючи їх рециркуляцію через реактор і впливаючи на них світловим випромінюванням. У реактор подають воду або водний розчин, а реакцію проводять в газовій фазі над поверхнею розчину. Метанол, що утворився, змішується з водним розчином, частина його спрямовується разом з метаном, який не прореагував, у приєднану до реактора пастку. У реакторі над поверхнею водного розчину розташовано кварцове вікно, через яке направляється світлове випромінювання. В якості джерела світлового випромінювання використовується ртутна лампа низького тиску. Кількість метанолу, що утворився, визначали за допомогою газового хроматографа і паро-фазного хроматографа. Метан подавався в реактор, попередньо пройшовши через воду, нагріту до 333 К. Тому газ, що надходив до реактора, являв собою метан, що містить пари води в кількості, відповідній пруж-

ності парів води при температурі 333 К. Як показують ці приклади, здійснення способу утворення метанолу не спостерігається без впливу світлового випромінювання. Однак, у тих самих умовах, але тільки при впливі світлового випромінювання, метанол утворюється.

Механізм процесу досліджувався в роботах [82,83] і початковою стадією процесу передбачав реакцію отримання метильного радикала шляхом активації метану ОН- радикалом. Продуктами реакції були метанол і водень.

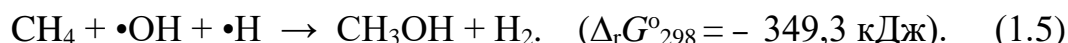
Тобто сумарну реакцію, що описує процес, можна представити таким чином:



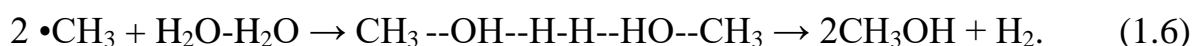
Додатне значення енергії Гіббса $\Delta_r G^{\circ}_{298} = +116,8$ кДж вказує на неможливість самовільного протікання реакції (1.3) без припливу додаткової енергії в дану термодинамічну систему. З іншого боку, при попередньому протіканні реакції фотолізу води, яка протікає під дією жорсткого УФ- випромінювання ($\lambda < 250$ нм)



отримуємо термодинамічно «дозволену» реакцію (1.5):



Лімітуючою стадією процесу, відповідно до [84], є тримолекулярна реакція (1.6) з розрахованим значенням енергії Гіббса реакції $\Delta_r G^{\circ}_{298} = -158,7$ кДж, яке добре відповідає експериментальному значенню $\Delta_r G^{\circ}_{298} = -163,4$ кДж [83].



Енергія активації окремих стадій при цьому дорівнює відповідно 8–15, 8–40 та 145–182 кДж/моль [84].

Дані щодо стадії, що лімітує тримолекулярний процес, добре узгоджуються з експериментально отриманими [83], і пояснюють досить невисоку швидкість реакції (характерний час експерименту ~ 3 години [83]), при дуже низькій енергії активації ~ 23 кДж/моль, що спостерігається. А також зменшення швидкості реакції з підвищенням температури.

Вплив температури в даному випадку є недоцільним, оскільки термічна дисоціація води починається при температурах вище 1273 К і навіть при 2273 К ступінь дисоціації не перевищує 2 % [83], що передбачає значну витрату енергії і складність обладнання.

Недоліком даного способу в тому вигляді, в якому він заявлений, є те, що поряд з метанолом утворюються побічні продукти: ацетон, оцтовий ангідрид, оцтова кислота і т. і. Причиною відсутності селективності процесу є той факт, що метано-водяна суміш опромінювалась світлом у діапазоні довжин хвиль 200–450 нм протягом досить тривалого проміжку часу (тривалість реакції вимірюється годинами). З одного боку це не дозволяє одержувати спирт високої якості, не використовуючи надалі ректифікаційне розділення, а з іншого – вказує на можливість отримувати більш високомолекулярні спирти під дією потужних джерел світлового випромінювання.

Цей спосіб слід розглядати не як спосіб одержання метанолу, а як спосіб окислення ПГ. Крім того, використання такого прийому як зволоження газу при температурі близько 333 – 343 К робить непривабливою промислову реалізацію даного способу, за якої була б можливою організація виробництва малої, середньої і тим більше великої потужності.

У патенті [85] описаний спосіб синтезу не тільки метанолу, але й етанолу, н-пропанолу, ізопропанолу, третбутанолу, оцтової кислоти, метилформіату, метилацетату і ацетону з метану. Даний спосіб дозволяє синтезувати при нормальній температурі і нормальному тиску спирти, органічні кислоти, кетони, складні ефіри, які містять в ланцюжку більше двох атомів вуглецю. Він робить можливим використання метану в якості сировини для хімічної промисловості, не піклуючись про

умови проведення реакції і витраті енергії, а також про виникнення ускладнень при здійсненні даного винаходу.

Згідно з описом патенту метан подавали зі швидкістю 5 мл/хв. Тривалість реакції – 3 години.

Як показано у прикладах здійснення, метанол утворюється в кількості до 94 %, оцтова кислота і етанол утворюються в кількостях близько 2 %, інші продукти реакції також утворюються в кількостях, що піддаються визначенню. При зміні навантаження по метану, змінюється склад одержуваних продуктів, що значною мірою ускладнює процес отримання цільових компонентів із суміші вуглеводневих продуктів реакції.

Кількість продуктів, що утворюються, і їх вихід у відсотках наведено в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4

Вихід продуктів реакції

Найменування продукту	Кількість, мкмоль	Вихід, %
Метанол	445,6	79,27
Етанол	29,8	5,30
Н-пропанол	1,8	0,32
Ізо-пропанол	2,4	0,43
Трет-бутанол	2,3	0,41
Оцтова кислота	38,8	6,90
Метилформіат	4,7	0,84
Етилацетат	1,8	0,32
Ацетон	34,9	6,21

До найбільш істотних недоліків цього способу слід віднести:

- досить великий час фотометрування (близько 3 годин);

- відсутність селективності процесу за якимось певним продуктом, що потребує використання ректифікації для поділу продуктів реакції, що в кінцевому підсумку значно підвищує собівартість одержуваних продуктів;
- дуже мала витрата газу, що подається на переробку.

Усі перелічені вище чинники роблять розглянутий спосіб малопривабливим для промислової реалізації.

У патенті [86] метанол і інші кисневмісні продукти отримують з етану і водної пари опроміненням світлом з довжиною хвилі 185–254 нм. В якості джерела подібного випромінювання використані, крім сонячних променів, ртутні лампи низького тиску та ксенонові лампи.

Особливістю даного способу є те, що процес окислення етану можна проводити без присутності каталізаторів.

До кисневмісних речовин, що одержують запропонованим способом, відносяться метанол, етанол та інші спирти, формальдегід, ацетальдегід та інші альдегіди, ацетон, метилетилкетон та інші кетони, мурашина кислота, оцтова кислота та інші карбонові кислоти.

Реакцію проводять у присутності води або водного розчину або ж без них, в газовій фазі при атмосферному тиску, при підвищеному тиску або при зниженому тиску, але зазвичай її проводять при атмосферному тиску. Температура реакції особливо не обмежується, але зазвичай коливається від кімнатної температури до 373 К. Мольне співвідношення етану і парів води в суміші етану і парів води особливо не обмежується, але зазвичай використовують етан, що містить таку кількість парів води, щоб при температурі реакції не спостерігалось перенасичення.

Тривалість реакції змінюється залежно від умов її проведення, але зазвичай складає від декількох годин до декількох десятків годин.

Для відводу продуктів реакції використовувалася пастка (реакційна суміш охолоджувалася до температури 273 К), введена в середину циркуляційного газового середовища, з якої відбирали проби рідких продуктів реакції.

Результати окислення етану водною парою за даним способом наведені в табл. 1.5.

Таблиця 1.5

Вихід продуктів реакції

Приклад	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Зміст етану, мол. %	8	20	35	47	60	72	78	85	89	99
Ступінь перетворення етану, %	57,1	24,3	14,5	11,4	9,0	7,5	7,5	6,2	5,3	3,8
Продукти реакції, кмоль:										
CH ₃ OH	776,40	1632,58	1738,03	1938,09	1935,09	2030,88	2110,01	2350,41	2286,49	2286,49
C ₂ H ₅ OH	401,84	960,74	1591,51	2100,60	2602,84	3790,79	3681,42	3201,94	2989,81	2510,76
изо-C ₃ H ₇ OH							0,88	5,25	5,67	4,16
н-C ₃ H ₇ OH							0,99	7,20	7,67	12,27
трет-C ₃ H ₇ OH										45,80
н-C ₄ H ₉ OH	68,10	129,39	52,40	48,11	36,08	30,93	24,35	17,38	12,15	13,55
CH ₃ COCH ₃	0,01	0,04	0,07	0,03	0,01	0,05	0,09	0,03	6,87	13,90
C ₂ H ₅ COCH ₃		3,76	32,03	30,39						
HCOOH	1260,27	739,53	902,52	1046,99	794,91	669,91	595,68	317,70	269,03	33,55
CH ₃ COOH	244,75	151,61	38,12	113,30	83,87	59,65	63,37	18,14	16,48	5,28
HCHO	1325,24	1698,60	1911,34	2187,19	2130,45	2182,06	1959,46	2216,67	1767,93	1273,41
CH ₃ CHO	5,49	34,86	24,75	32,38	41,40	92,78	30,28	5,78	10,41	6,85
H ₂ O ₂	6783,32	2711,74	3380,32	5260,11	2472,56	1701,22	2207,90	999,14	330,11	84,94
CO ₂	4349,00	3617,18	3109,07	2439,10	2326,82	2182,06	2281,79	1471,62	1294,43	762,70
H ₂	78,06	308,82	690,90	1022,93	1096,39	1824,50	3450,45	5706,72	6451,61	7300,15

Аналізуючи дані, наведені в табл.1.5, слід зазначити, що:

- в якості вихідної сировини береться не метан, а етан, вміст якого, наприклад, у природному газі незначний (до 5 %);
- незважаючи на високий ступінь перетворення етану в кисневмісні продукти, слід зазначити, що номенклатура одержуваних сполук досить велика. Це показує необхідність застосування для поділу продуктів реакції таких процесів як багатоступенева ректифікація;
 - дані результати досягаються при дуже малих витратах етану і достатньо великому часу фотометрування.

Все раніше сказане робить цей процес мало привабливим для промислового використання.

Спроба синтезувати кисневмісні сполуки шляхом взаємодії вуглеводнів з водою та киснем під дією світлового випромінювання представлена у викладеній заявці 61-205224. В ній описано синтез фенолу з бензолу і води під дією світлового випромінювання або в [87], де описано синтез метанолу, ацетону, ацетальдегіду або етанолу з пропану і кисню під дією світлового випромінювання. У викладеній заявці 61-205224 в якості каталізатора використовується TiO_2 , а в [87] використовується Mo/SiO_2 . [80]

У патентах [88–91] описані винаходи, за якими метанол отримують за рахунок формування потоку надмікронних бульбашок з метану, які пропускають через метал – керамічну трубку. Через їх надзвичайно малий розмір, бульбашки метану мають дуже велику активну поверхню, яка збільшує інтенсивність реакції. Бульбашки метану омиваються водою. Ультрафіолетова енергія світла, що взаємодіє з каталізатором, який знаходиться на поверхні метал – керамічної трубки, сприяє утворенню гідроксильних радикалів і атомарного водню, які розривають вуглець-водневі зв'язки в метані, і формують радикали метилу. Метильні радикали та гідроксильні радикали об'єднуються, утворюючи метанол.

Особливістю винаходів є те, що метал-керамічна трубка має зовнішнє покриття на основі титанового каталізатора. Трубка розташована всередині скляної трубки, і вода примусово безперервно тече через кільцевий зазор між двома труб-

ками. Метан подається у внутрішню порожнину метал – керамічної трубки під достатньо високим тиском, щоб запобігти потраплянню води в середину трубки. Так як вода не проникає всередину, то бульбашки метану безперервно барботують крізь воду.

Зважаючи на те, що концентрація метанолу та інших продуктів реакції дуже мала, їх виділяють з розчину дистиляцією.

Одним з перспективних напрямків вважається розробка реакторів кавітаційного типу. В них кавітаційні бульбашки виконують роль реакторів з високим внутрішнім тиском і температурою. [92–94] Суть даного підходу полягає в тому, що пухирець веде себе як реактор, в якому періодично (десятки тисяч разів на секунду) температура піднімається до рівня, який набагато перевищує необхідний для реакції. Ці умови тривають частки мікросекунди. Однак, незважаючи на короткий час впливу і малу кількість речовини, що реагує, в бульбашці, при окремих умовах загальний вихід продукту може скласти помітну величину. [95]

У патенті [96] описаний спосіб одержання метанолу із метану і води під дією кавітації. Спосіб являє собою процес отримання гомогенної суміші з води й метану і досягнення оптимальної експлуатації на заключній електролітичній і каталітичній ступені процесу. При цих процесах утворюються гідроксильні радикали, які розривають хімічний зв'язок C–H в метані і дають можливість утворенню водно – метанольної суміші, з якої може бути виділений цільовий продукт – метанол. Подібна реакція стає можливою, коли метано-водяна суміш піддається впливу кавітаційного поля, яке викликає гомогенізацію суміші і призводить до утворення гідроксильних радикалів. Кавітаційне поле створюється великою кількістю ультразвукових генераторів, якими оснащується трубка, по якій протікає метано-водяна суміш.

Аналізуючи даний спосіб одержання метанолу на підставі наведених прикладів, слід зазначити, що вихід метанолу не перевищує сотих часток відсотка, як і в попередніх випадках, разом з метанолом утворюються побічні продукти.

Як впливає з наведеного аналізу, великий інтерес у галузі синтезу метанолу та інших спиртів, представляють технологічні рішення, які дозволяють отримувати

ти метанол і інші спирти в одному апараті і бажано в одну стадію при мінімальних енерговитратах. Перспективним є використання енергії сонячних променів, так як це джерело енергії є невичерпним.

Аналізуючи способи отримання метанолу з вуглеводневого газу та води (водної пари) під дією УФО, що розглянуто, слід зазначити, що їх автори не ставили перед собою мети:

- отримання в результаті реакції одного цільового компоненту, а прагнули досягти максимального ступеня перетворення вуглеводневого газу (метану, етану) в кисневмісні продукти;
- розробити технологічну схему, яка в промисловому масштабі могла б реалізувати запропоновані способи;
- дослідити дії окремих вузьких діапазонів УФ – спектра на особливості процесу окислення вуглеводневого газу.
- розробити цілеспрямований підхід до вибору джерел УФО для проведення тих чи інших процесів.

Розробка технології прямої конверсії алканів в КМП, в тому числі і в метанол, у «м'яких» умовах передбачає комплексне вирішення цілого ряду науково-технічних, інженерно-розрахункових і технологічних завдань, до яких слід віднести:

- аналіз способів активації алканів;
- теоретичне обґрунтування процесу синтезу КМП, в тому числі метанолу;
- аналіз і вибір способів отримання в промислових масштабах ОН- радикалів;
- дослідження впливу зміни параметрів процесу синтезу метанолу на ступінь конверсії алканів в метанол;
- вибір матеріалів для виготовлення реактора;
- розробка конструкції реакційного апарату;
- оптимізація конструктивних параметрів;
- розробка технологічної схеми і оптимізація процесу.

1.6. Аналіз способів активації метану.

Перші розроблені методи одержання синтетичного метанолу із ПГ шляхом *безпосередньої* взаємодії його з киснем вимагали досить жорстких умов. Метанол

синтезували на каталізаторах (наприклад, цинк-хром-кадмієвому каталізаторі) при 7–10 МПа, 600–620 К і вмісті кисню на вході в реактор до 3,5 % (об.). [97]

Необхідність високих температур і тисків при використанні в якості окиснювача молекулярного кисню пояснюється механізмом реакції (1.7), згідно з яким лімітуючою стадією процесу з енергією активації близько 230 кДж [98] є утворення радикала $\bullet\text{CH}_3$ [99]:

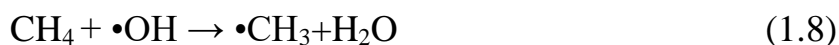


що вступає в подальшу взаємодію з киснем. Продуктами такої реакції є в основному метанол, формальдегід і мурашина кислота. Причому зі збільшенням тиску концентрація останніх двох продуктів знижується. [99]

Тому, навіть за умови використання високоактивних каталізаторів для вихідної системи «метан – кисень» при досить жорстких умовах синтезу, ступінь конверсії метану за один прохід на твердому каталізаторі не перевищує 22 %, з яких близько 17 % припадає на частку цільового продукту. [99]

З іншого боку, загальновідомо, що стабільна молекула метану здатна активізуватися шляхом взаємодії з радикалами. [100]

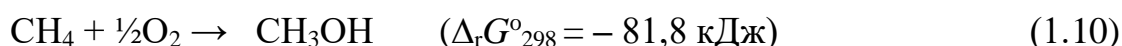
Так, наприклад, стік метану у верхніх шарах атмосфери Землі реалізується через взаємодію з гідроксильним радикалом [101, 102]:



з утворенням необхідного для подальшої взаємодії з молекулярним киснем метильного радикала.

«Пряме» перетворення алканів в метанол за нормальних умов давно є предметом пильної уваги дослідників, тому що низькотемпературні процеси є менш енергоємними й більш селективними. Однак, у м'яких умовах алкани, як правило, є хімічно інертними реагентами [102]. Тим не менше, «багато практично цікавих низькотемпературних реакцій алканів є термодинамічно сприятливими

($\Delta_r G^{\circ}_{298} < 0$) і, отже, принципово можуть бути здійснені, якщо підібрати необхідні каталітичні системи та умови». [103] Потенційно можливими процесами такого перетворення метану в метанол названі такі дві реакції [104]:



Аналізуючи сучасні літературні дані (див. роботу [105] і посилання до неї), можна констатувати, що саме в цих двох напрямках і ведуться інтенсивні наукові та технологічні дослідження. Так нещодавно з'явилося повідомлення [106] про розробку методу каталітичної конверсії метану в метанол (423–493 К; 3,4 МПа) в присутності концентрованої сірчаної кислоти та хлоридів платини, розчинених у іонних рідинах. При цьому активація метану реалізується через формування метилсульфату: $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ [106]. Що стосується другого напрямку за участю O_2 , то він може бути здійснений в газо-паро-фазній системі [107–109].

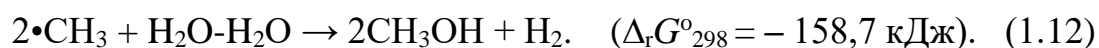
Найбільш привабливою реакцією для отримання метанолу є реакція метану з водою. Відомо, що термодинамічно така реакція неможлива із-за позитивного значення енергії Гіббса (+116 кДж/моль при температурі $T = 1000$ К).



Незважаючи на це, у світі проводиться досить велика кількість робіт, спрямованих на реалізацію цього процесу, суттєвих результатів досі досягти не вдалося.

ПГ, який до 96 % складається з метану CH_4 , є, з фізико-хімічної точки зору, «пасивним» при атмосферному тиску і температурі ~ 373 К. Причиною «пасивності» є наявність лімітуючої стадії активації молекули метану – дисоціації насиченого зв'язку С–Н. Енергія активації молекули метану при розриві С–Н зв'язку становить істотну величину для різних активаторів і сенсibilізаторів [103]. 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 (водної пари) є термодинамічно забороненою, а реакція метильного радикала з водою є термодинамічно дозволеною і протікає навіть при кімнатній температурі і атмосферному тиску [84].



Як показано в роботі [84], для реалізації процесу конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах необхідно активувати метан CH_4 і отримати з нього метильний радикал $\bullet\text{CH}_3$. В роботі [84] запропоновано використовувати для вирішення цієї проблеми енергію УФ- випромінювання. Аналіз наукових і патентних робіт по переробці ПГ вказує на те, що в даний час робляться активні спроби пошуку способів активації метану і переведення його, наприклад, у метильний радикал, реакційна здатність якого значно перевершує реакційну здатність метану. [110]

Таким чином, для реалізації цілого ряду перспективних розробок в галузі переробки алканів, в тому числі і технології «прямої» конверсії алканів в метанол [84], необхідно реалізувати в промислових умовах процес активації молекули алкану в «м'яких» умовах.

Проведемо аналіз відомих способів активації алканів на прикладі метану в «м'яких» умовах (атмосферний тиск, температура $\sim 373 \text{ К}$) і вибір найбільш ефективного способу активації метану для реалізації «прямої» конверсії метану в метанол.

Найбільш привабливі способи активації молекули метану наведено на рис. 1.9

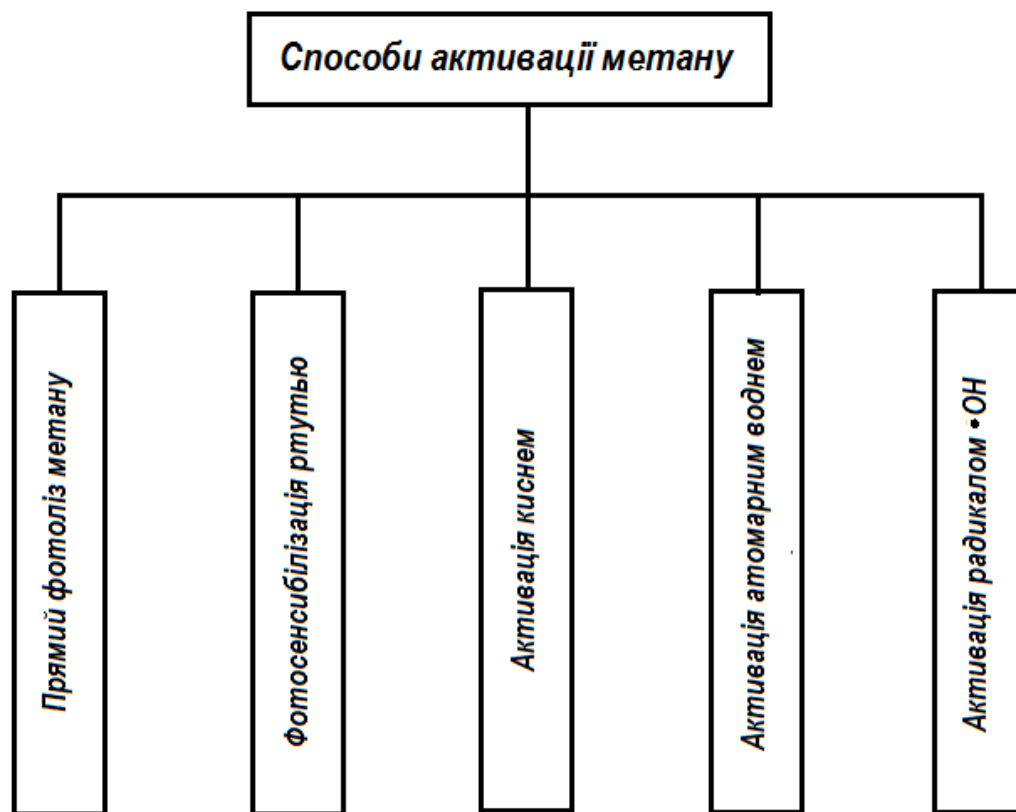


Рис. 1.3. Способи активації метану

1.6.1. Прямий фотоліз метану. Як відомо, метан є прозорим для видимого та близького УФ- випромінювання речовиною. Однак у вакуумному ультрафіолеті він має смуги поглинання. Перерізи поглинання метану в діапазоні 185 – 400 нм не перевищують величини $4 \cdot 10^{-24}$ см². Спектр поглинання в області 110 – 160 нм безперервний [111].

При опроміненні метану вакуумним УФ- випромінюванням спостерігаються наступні фотохімічні перетворення:

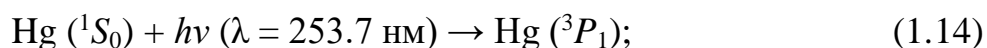


Реакція (1.13) стає можливою при довжині хвилі УФ випромінювання $\lambda < 144$ нм. Вона протікає з утворенням метиленового радикала $\bullet\text{CH}_2$ і молекулярного водню. Процес (1.13) реалізувати в промислових масштабах практично неможливо, так як випромінювання цього діапазону УФ- випромінювання майже

повністю поглинається кварцовим склом, з якого виготовляють УФ оптику і повітрям, яке завжди присутнє між джерелом випромінювання і реакційним середовищем, а розміщення джерела УФ- випромінювання всередині реактора неможливо із-за міркувань безпеки.

1.6.2. Фотосенсибілізація ртуттю. Відомо, що деякі елементи мають резонансні рівні з енергією, достатньою для того, щоб викликати при зіткненнях з молекулами певного типу первинні фотохімічні процеси. [111] Якщо елементи здатні створювати тиск 10^{-3} мм рт. ст. і більше (при температурах, коли досліджувані молекули стійкі) і мати інтенсивну резонансну лінію або лініями, отриманими при порушенні розрядом низького тиску, то вони можуть ефективно сенсибілізувати розкладання великого числа молекул, які самі по собі не поглинають резонансне випромінювання.

Процес активації метану, який є прозорим для світла 253,7 нм, фотосенсибілізатором – ртуттю описується рівняннями:



Як впливає з рівняння реакції (1.15), продукти прямого фотолізу (реакція (1.13)) і продукти фотосенсибілізованого процесу можуть істотно відрізнятися. Продуктами фотосенсибілізованого процесу є метильний і водневий радикали. Використовуваний для цього процесу діапазон УФ- випромінювання дозволяє внести джерело випромінювання за межі реактора і проводити опромінення реакційної суміші ззовні. Однак використання ртуті у процесі представляє значну складність у зв'язку із надзвичайною отруйністю її парів та складності, пов'язаної з подальшим очищенням продуктів від слідів ртуті. [112]

Аналізуючи резонансні лінії для благородних газів [111], можна зробити висновок, що застосування їх як фотосенсибілізаторів в технологічних процесах практично неможливо через те, що всі резонансні лінії знаходяться нижче 200 нм.

1.6.3. Активація метану молекулярним киснем. Для реакції активації метану молекулярним киснем (1.16) енергетичний бар'єр становить ~ 230 кДж/моль. [83]



Цей процес добре вивчений і покладений в основу технології одержання метанолу неповним окисненням метану [110], яка в загальному вигляді описується рівнянням:



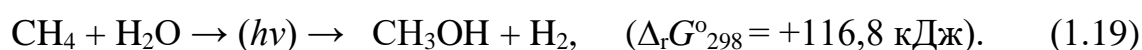
Недоліком даної технології, яку описано вище, є відсутність селективності процесу: крім метанолу утворюється цілий ряд продуктів (формальдегід, оцтовий ангідрид, ефіри та ін), що не дає можливості вважати дану технологію технологією отримання метанолу.

1.6.4. Активація гідроксильним радикалом. Відомо, що стік метану у верхніх шарах атмосфери Землі реалізується через взаємодію з гідроксильним радикалом [102]:



На основі цих уявлень у роботі [83] реалізована фотохімічна конверсія метану в метанол в парах води при температурі ~ 373 К і атмосферному тиску. Продуктами реакції у «м'яких» умовах метану і води є метанол і водень.

У загальному вигляді *термодинамічно заборонений процес* описується реакцією (1.19):

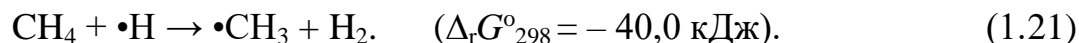


Джерелом гідроксильних радикалів в цьому процесі є процес фотохімічного розкладення води



Важливо відзначити, що оцінена енергія активації метану гідроксильним радикалом складає всього 8,2 кДж/моль (показано в розділі 3), що добре узгоджується з експериментальними даними ~ 23 кДж/моль [83,113]. Енергія активації метану гідроксильним радикалом є на порядок меншою від енергії активації метану молекулярним киснем [107].

1.6.5. Активація метану атомарним воднем. Атомарний водень, який утворюється, наприклад, в результаті фотолізу води, також здатний активувати метан за реакцією:



Відзначимо, що розрахована енергія активації метану атомарним воднем $E_a = 40,0$ кДж/моль (розрахована в розділі 3) істотно вище, ніж при активації ОН-радикалом.

Аналізуючи експериментальні та квантово-хімічні результати по реакції активації алканів [113], можна зробити висновок, що активація метану і інших алканів гідроксильним радикалом найбільш ефективна, так як характеризується дуже низькою енергією активації. Найбільш точне експериментальне значення становить всього $E_a = 15,1$ кДж/моль [113].

Таким чином, для ефективного протікання процесу активації алканів необхідне стійке джерело гідроксильних радикалів. Реалізація у промислових масштабах процесу активації алканів дозволить відмовитися від стадії отримання синтез-газу, яка при виробництві GTL («gas-to-liquid») – продуктів становить від 50 до 75 % вартості кінцевого продукту, а, отже, істотно скоротити собівартість продукції.

1.7. Аналіз методів одержання гідроксильного радикала.

Розглянемо відомі способи одержання гідроксильного радикала й можливість їх застосування в промислових умовах. [114]

Серед методів, які можна використовувати для промислового одержання стабільного генератора гідроксильних радикалів (рис. 1.4), слід звернути особливу увагу на одержання радикалів шляхом впливу електромагнітних полів на речовини, що містять ОН- групи. Окремо слід виділити радіоліз, фотоліз в УФ, видимому й інфрачервоному діапазонах довжин хвиль і коронний розряд.



Рис. 1.4. Способи одержання гідроксильного радикала впливом на сполуки, що містять ОН- групи [115]

1.7.1. Радіоліз (від радіо й ...-ліз) – хімічне або фізико-хімічне перетворення речовини під дією іонізуючого випромінювання. Найбільш вивчений на сьогоднішній день процес радіолізу води. Передача воді енергії іонізуючого випромінювання відбувається за $10^{-16} - 10^{-18}$ с. При цьому виникають збуджені молекули води H_2O^* , іони H_2O^+ і вторинні електрони. Останні, маючи значну енергію, іонізують і збуджують кілька молекул води. В остаточному підсумку у випадку γ -, рентгенівського або електронного випромінювання утворюються окремі ізольовані іони іо-

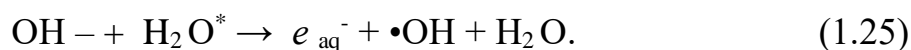
нізованих і збуджених молекул. Приблизно через $10^{-13} - 10^{-14}$ с відбувається дисоціація позитивного іона [116]:



Відомі численні докази утворення гідратованого електрона e_{aq}^- при радіолізі води [117]. Гідратований електрон має високу реакційну здатність. Він здатний взаємодіяти з молекулою води за такою реакцією [118]:



При взаємодії іона OH^- зі збудженою молекулою води утворюється OH^- -радикал [119]



При радіолізі води також можливе утворення вторинних вільних радикалів і гідропероксидів за таким механізмом:



В цілому, продукти радіолізу води наведені на рис. 1.5.

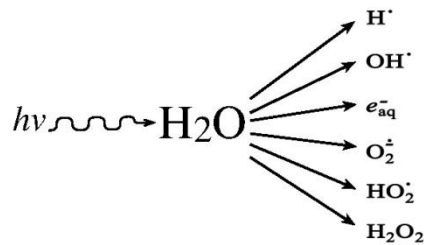


Рис. 1.5. Продукти радіолізу води

Як впливає, серед продуктів радіолізу є й радикали (атомарний водень $\bullet\text{H}$, гідроксильний радикал $\bullet\text{OH}$, супероксиданіон радикал і перекісний радикал $\bullet\text{HO}_2$), і нерадикальні продукти (гідратований електрон e_{aq}^- і перекис водню H_2O_2). Гідроксильний радикал $\bullet\text{OH}$ є потужним окиснювачем і вважається найбільш хімічно активним продуктом радіолізу води.

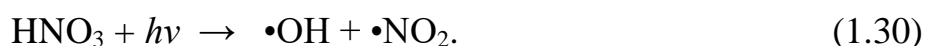
Використання радіолізу для одержання гідроксильного радикала в промислових умовах ускладнене тим, що: по-перше, на проммайданчику необхідно мати джерело іонізуючого випромінювання; по-друге, крім гідроксильного радикала в процесі радіолізу води утворюється ще ряд дуже активних радикалів, що у випадку реалізації технології прямої конверсії алканів в метанол призведе до утворення побічних продуктів; по-третє, отримані продукти вимагають додаткового радіаційного очищення, вартість якого дуже велика. Зі сказаного слід зробити висновок про те, що одержувати гідроксильний радикал радіолізом води для побудови технологічного процесу не реально в сьогоденних умовах.

1.7.2. Фотоліз. Значно більший інтерес представляє фотоліз різного роду речовин, що містять OH - групу. Залежно від використовованого діапазону слід розділити фотоліз в УФ, у видимій і в інфрачервоній областях спектра. Фотоліз в УФ області спектра слід у свою чергу розділити на фотоліз у близькому (м'якому) УФ ($250 \text{ нм} \leq \lambda \leq 400 \text{ нм}$) і у вакуумному (жорсткому) УФ ($\lambda \leq 250 \text{ нм}$).

Фотохімічна конверсія метану в метанол [120], в основу якої покладено процес фотолізу пари води, що запропонована 20 років тому, успішного продовження не одержала. Це пов'язано з тим, що генерація гідроксильних радикалів при фотолізі пари води вимагає використання жорсткого УФ- випромінювання ($\lambda < 250 \text{ нм}$). Так як кварцове скло «прозоре» для УФ- випромінювання починаючи з $\lambda \approx 250 \text{ нм}$,

автори [120] помістили джерело випромінювання всередину реактора, що з технологічної точки зору практично неприйнятно. Щоб винести джерело УФ- випромінювання з реактора треба знайти спосіб генерації гідроксильних радикалів при фотолізі води або якої-небудь іншої речовини більш «м'яким» УФ- випромінюванням з $\lambda > 250$ нм. Як відзначається в роботі [82], саме цій проблемі й були присвячені дослідження з фотохімічної конверсії метану в метанол в останні 20 років. Автори [82] сподіваються, що розробка нових напівпровідникових фотокаталізаторів дозволить проводити процес одержання гідроксильних радикалів при опроміненні у *видимій* області, замість *ультрафіолетової*.

У роботі [121, 122] описаний механізм фоторозкладання пари нітратної кислоти в близькому УФ діапазоні ($\lambda < 335$ нм).



Для технічної реалізації даного процесу можуть бути використані ртутні лампи, що випускаються промислово, наприклад, ДРТ-100, і кварцове скло, наприклад, КУ-1.

В інфрачервоній області спектра слід відзначити процес накачування лазерами [123].

Одержання гідроксильного радикала шляхом фотолізу сполук, що містять ОН- групу, на мій погляд, є найбільш прийнятним способом для реалізації технології конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах.

1.7.3. Реакції в холодній плазмі. Одним з найбільш досліджених процесів є електроліз у тліючому розряді (Glow Discharge Electrolysis, GDE). Перших дослідників здивував незвичайний характер хімічних перетворень, а також значне перевищення виходу процесу над фарадеївським (вихід виявився суттєво більшим за один акт реакції на один електрон, що пройшов у ланцюзі) [124–125]. Електричний розряд запалювався між анодом і електролітом. Основними продуктами реакцій у чистій воді були водень, кисень і перекис водню [126]. Вихід H_2O_2 становив 0,6 – 0,8 моль/(моль електронів) (або 0,6 – 0,8 молекул на один електрон, що

пройшов у ланцюзі). Відзначимо, що фарадеївський вихід дорівнює 0,5. Встановлено, що вихід перекису водню не залежить від струму розряду, тиску й складу газу, об'єму аноліту, від форми й матеріалу анода, площі поверхні електроліту, перемішування електроліту, від сполуки й концентрації електроліту, якщо розчин у процесі обробки залишається нейтральним або кислим. У лужному середовищі перекис водню не утворюється. Зазначені особливості дозволили зробити висновок, що механізм хімічних перетворень під дією тліючого розряду пов'язаний з утворенням ОН- радикалів при розпаді молекул води в області катодного падіння потенціалу над поверхнею води. Механізм електролізу в тліючому розряді, заснований на утворенні радикалів, аналізувався в роботі [127].

Різновидом електролізу під дією електричного струму є контактний електроліз у тліючому розряді (Contact Glow Discharge Electrolysis, CGDE) [128, 129]. У вітчизняній літературі цей процес пов'язується в першу чергу з мікророзрядами, що спостерігаються на аноді [130]. Процес відрізняється від розглянутого вище електролізу в тліючому розряді тим, що анод тяж занурений у рідину. Із зростанням прикладеної до електродів напруги струм через розчин зростає, однак при напрузі 40 – 50 В струм різко падає, досягаючи мінімуму при напрузі ~ 400 В, потім знову повільно зростає. З подальшим ростом напруги струм збільшується незначно. На аноді з'являються газові пухирці, в яких спостерігається світіння. Механізм процесів в анодних мікророзрядах є таким самим, як при електролізі в тліючому розряді, і пов'язаний з утворенням вільних радикалів при руйнуванні молекули води $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H}$. [131] Вихід утворення перекису водню може становити близько $1 \frac{1}{100}$ еВ [131], повідомлялося про одержання виходу ОН- радикалів близько $3 \frac{1}{100}$ еВ [132], виходи руйнування вуглеводнів досягають $3 - 5 \frac{1}{100}$ еВ [133, 134].

Коронний розряд виникає під дією імпульсу напруги амплітудою не менше 25 кВ із тривалістю переднього фронту ~ 50 нс. Імпульс високої напруги по кабелю подається на електрод, розташований над поверхнею води. Дно посудини з водою електрично з'єднується з обкладинкою кабелю. Відстань від електрода до поверхні води є досить великою. Наприклад, при амплітуді високої напруги 75 кВ

відстань між електродом і поверхнею води ~ 55 мм. Під дією імпульсу високої напруги в газовій фазі в присутності кисню утворюються ті ж активні частки, що й у тліючому розряді. Крім того, додатково утворюється озон. Вихід озону й активних часток залежить від полярності імпульсу високої напруги [135-137]. Вихід озону більше для позитивного імпульсу й досягає $2,6 \cdot 1/100$ еВ, вихід ОН- радикалів більше для негативного імпульсу й досягає $1,4 \cdot 1/100$ еВ [138]. Якщо в газовій фазі інертний газ, активні частки не утворюються. Досліджувався стримерний коронний розряд для випадку, коли розрядний електрод був занурений у рідину (розряд тільки в рідині), а також у випадку, коли обидва електрода були металевими, а повітря зазнало очищення [139, 140].

1.7.4. Механічний вплив. Під кавітацією в рідині розуміють утворення заповнених паром і газом порожнин або пухирців при локальному зниженні тиску в рідині до тиску насичених парів. Співвідношення складу газу й пари в порожнині може бути різним (теоретично від нуля до одиниці). Залежно від концентрації пари або газу в порожнині їх називають паровими або газовими [141, 142].

Необхідно відзначити, що зниження тиску в рідині до тиску насиченої пари можливо також при кипінні або вакуумуванні рідини. Але ці процеси поширюються по всьому об'єму рідини на відміну від кавітації, яка має обмежену область. Розрізняють *динамічну кавітацію*, що виникає за рахунок місцевого зниження тиску в потоці рідини при обтіканні твердого тіла, і *акустичну кавітацію*, що виникає при проходженні через рідину акустичних коливань. Акустична кавітація являє собою ефективний засіб концентрації енергії звукової хвилі низької щільності у високу щільність енергії, пов'язану з пульсаціями й захопуванням кавітаційних пухирців [143].

Загальна картина утворення кавітаційного пухирця представляється в наступному вигляді. У фазі розрідження акустичної хвилі в рідині утворюється розрив у вигляді порожнини, яка заповнюється насиченою парою даної рідини. У фазі стикування під дією підвищеного тиску й сил поверхневого натягу порожнина захоплюється, а пара конденсується на границі розділу фаз. Через стіни порожнини в неї дифундує розчинений у рідині газ, який потім зазнає сильного адіабатичного сти-

скання. У момент схлопування, тиск і температура газу досягають значних величин (за деяким даними до 100 МПа і 1273 К). [143]

Модель фізико-хімічних процесів, що відбуваються в кавітаційному пухирці й прилягаючому до нього об'ємі рідини, представляють у наступному вигляді [144]. У кавітаційну порожнину можуть проникати пари води, розчинені гази, а також речовини з високою пружністю пари й не можуть проникати іони або молекули нелетких розчинених речовин. Енергії, що виділяється в процесі схлопування пухирця, достатньо для збудження, іонізації й дисоціації молекул води, газів і речовин з високою пружністю пари усередині кавітаційної порожнини. На цій стадії кожен з присутніх газів є активним компонентом, беручи участь у передачі енергії збудження, перезарядження й інших процесах. Дія звукового поля на речовини, що проникають у порожнину, є безпосередньою, прямою, причому дія активних газів O_2 , H_2 і N_2 у кавітаційній порожнині подвійна:

- по-перше, O_2 і H_2 беруть участь у реакціях трансформування радикалів:



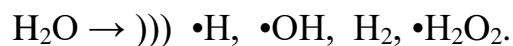
а N_2 – у газових звукохімічних реакціях, кінцевим результатом яких є фіксація азоту:



- по-друге, хімічно активні гази, проникаючи в кавітаційну порожнину, беруть участь, так само як і інертні гази, у передачі енергії електронного порушення молекулам води, а також у процесі перезарядження (символом $)))$ позначена хімічна дія звуку).

При схлопуванні кавітаційного пухирця в розчин переходять радикали $\bullet H$, $\bullet OH$, іони й електрони малої енергії, що утворилися в газовій фазі при розщепленні молекули H_2O і речовин з високою пружністю пари, продукти їх взаємодії й часткових рекомбінацій, а також метастабільні збуджені молекули H_2O .

Сумарну схему кавітаційного розщеплення молекул води наводять в такому вигляді:



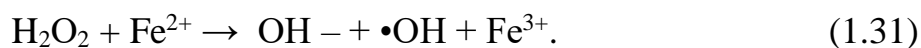
Активні частки, що виникають в системі, після переходу в розчин сольвнуються й реагують із розчиненими речовинами. На цій стадії, коли здійснюються непрямі дії акустичних коливань, на хід процесу можуть впливати практично тільки хімічно активні гази – O_2 і H_2 .

В остаточному підсумку, вплив кавітації на водні розчини зводиться до єдиного процесу – розщеплення молекул води в кавітаційних пухирцях. Незалежно від природи розчинених речовин, звук діє на одну речовину – на воду, що призводить до зміни її фізико-хімічних властивостей: збільшення pH , електропровідності, збільшення числа вільних іонів і активних радикалів, структуризації й активації молекул.

Аналізуючи кавітаційні процеси, слід зазначити, що енергії, яка виділяється в процесі схлопування пухирця при ультразвуковій кавітації, досить для збудження, іонізації й дисоціації молекул води, газів і речовин з високою пружністю пари усередині кавітаційної порожнини. При схлопуванні кавітаційного пухирця в розчин переходять радикали $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$, іони й електрони малої енергії, що утворилися в газовій фазі при розщепленні молекули H_2O і речовин з високою пружністю пари, продукти їх взаємодії й часткових рекомбінацій, а також метастабільні збуджені молекули H_2O . [131, 132, 145]

Енергетичний вплив, який виникає у випадку динамічної кавітації, суттєво менший, ніж у випадку ультразвукового впливу. Його недостатньо для ефективного протікання процесу гомолітичної дисоціації води, однак, цілком достатньо для дисоціації перекису водню H_2O_2 [146]. Даний процес слід розглядати як перспективне джерело гідроксильних радикалів для прямого перетворення алканів в метанол у «м'яких» умовах.

1.7.5. Хімічний вплив. Утворення ОН- радикалів при взаємодії перекису водню з іонами двовалентного заліза (реакція Фентона) давно відоме й широко застосовується на практиці [147, 148]. Спрощено реакція Фентона описується в такий спосіб:



Реакція найбільш ефективно проходить в кислому середовищі $\text{pH} \sim 3$. Співвідношення концентрацій іонів заліза й перекису водню в розчині $[\text{Fe(II)}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2] \geq 0,2$. Сучасний стан уявлень про реакцію Фентона і її застосування для очищення стічних вод дається в роботах [149, 150]. Через бак, наповнений ошурками, пропускається вода, що очищується, у яку додається перекис водню. Двовалентне залізо можна вводити в розчин у вигляді FeSO_4 . Вільні радикали також можуть утворюватися в різних окисно-відновних реакціях [151].

У газовій фазі великий інтерес представляє реакція фотозбудженої радикалоподібної молекули $\bullet\text{NO}_2$ з молекулою води:



Можливість протікання подібної реакції підтверджена в роботах [152 – 154] з використанням пульсаційного лазера й резонансного флуоресцентного устаткування. Показана велика здатність води до подібної реакції.

Також слід звернути увагу на реакцію взаємодії ізопропилового спирту з киснем.



Однак слід зазначити, що дана реакція протікає в газовій фазі при температурі близько 900 К.

1.7.6. Термічний вплив. У роботі [155] описується спосіб і установка, що реалізує термічне розкладання перекису водню. Перекис водню, попередньо нагрітий до температури 413 К, через сопло подається на покриту шаром каталізатора металеву поверхню, нагріту до температури 473 – 773 К. При цьому відбувається термічне розкладання перекису водню на два гідроксильні радикали за реакцією



Запропонована установка дозволяє безпечно працювати з концентрованим перекисом водню (концентрація 50 % і більше). Отриманий в такий спосіб гідроксильний радикал використовувався авторами для окислення монооксиду нітрогену.

Ще одним джерелом одержання гідроксильного радикала шляхом термічного впливу є розкладання пероксинітритної кислоти. [156]



Проведений аналіз способів одержання гідроксильного радикала для реалізації прямої конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах показав, що найбільш привабливим способом є фотоліз у видимому й УФ діапазоні випромінювання сполук, що містять ОН- групи. Також слід зазначити технологічну привабливість динамічної кавітації водного розчину перекису водню. Для реалізації й дослідження цих напрямків існують широко розповсюджені технічні засоби й аналітична база.

1.8. Одержання гідроксильного радикала фотолізом ОН- вмісних сполук.

Проведемо аналіз способів одержання гідроксильного радикала під дією УФ випромінювання в «м'яких» умовах (тиск – атмосферний, температура ~ 373 К) для реалізації технології прямої конверсії алканів в КМП.

Як впливає з наведеного огляду, для одержання гідроксильного радикала в «м'яких» умовах можна використовувати енергію УФ випромінювання. На рис.

1.6 наведені найбільш привабливі способи одержання гідроксильного радикала шляхом фотолізу.

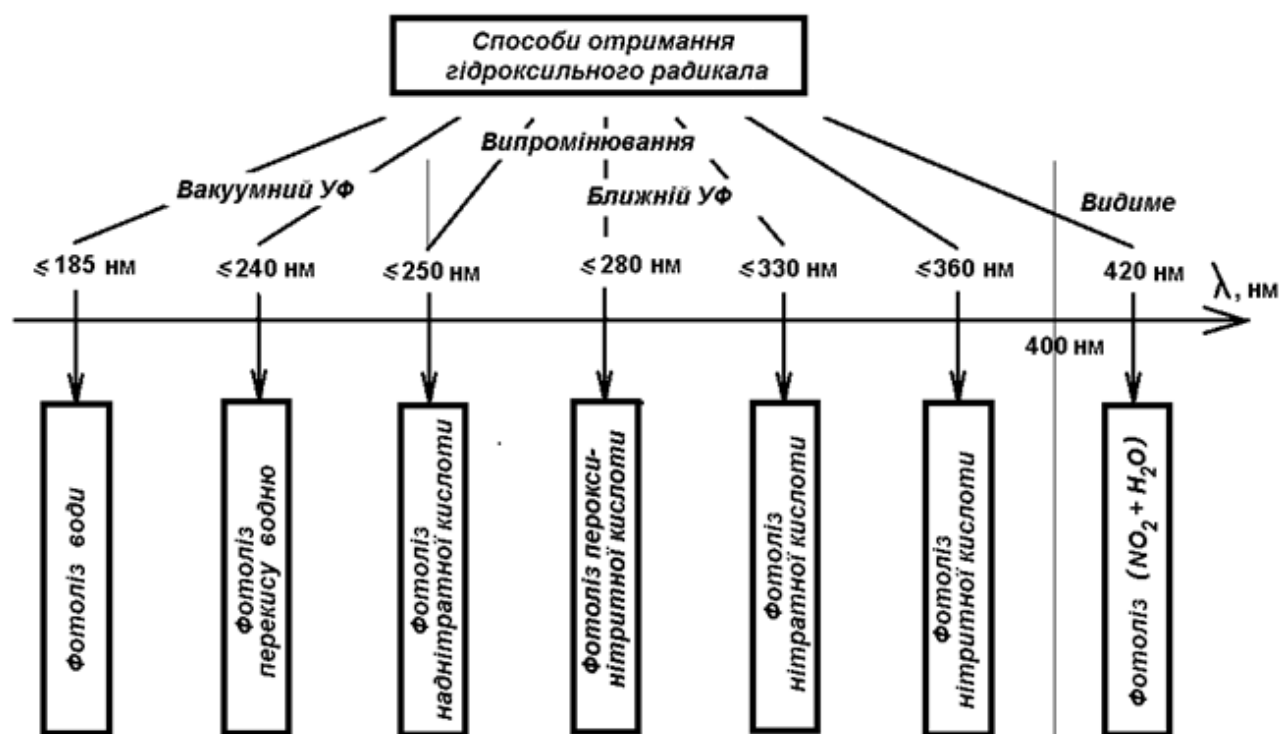


Рис. 1.6. Способи отримання гідроксильного радикала шляхом фотолізу

Розглянемо кожний із запропонованих шляхів окремо, проаналізувавши при цьому рівняння хімічних реакцій і оцінивши переваги й недоліки кожного з варіантів з боку зору реалізації технологічного процесу.

1.8.1. Фотоліз води. Розглянемо фотоліз води як реакцію генерації гідроксильних радикалів для подальшої активації метану. Спектр поглинання водної пари в УФ області наведений на рис. 1.7. Він складається із зони безперервного поглинання (145–190 нм) і дифузійних смуг (69–145 нм). Вивченню фотохімії водної пари присвячені роботи [157–159].

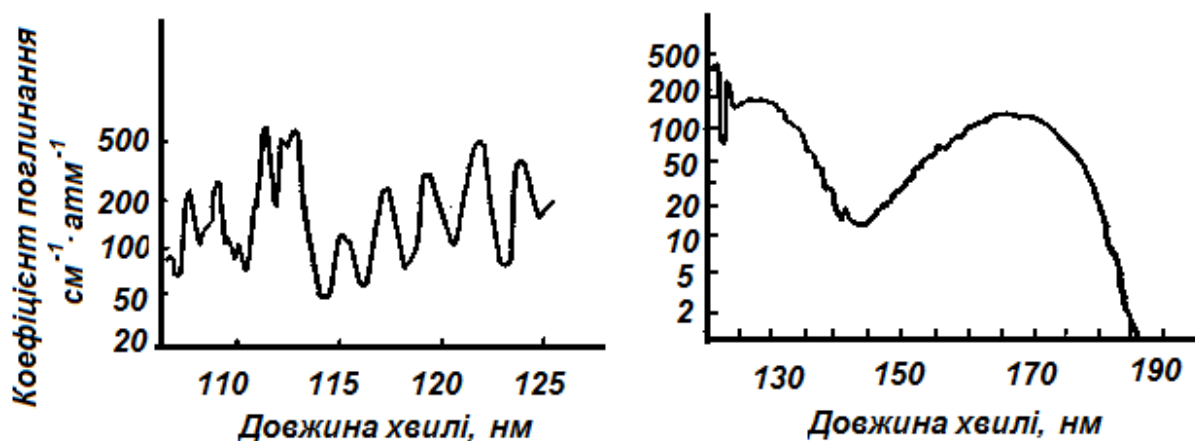


Рис. 1.7. Спектр поглинання парів води [159]

При опроміненні водної пари УФ випромінюванням найбільш вірогідними є такі первинні процеси:



За висновками роботи [158], при довжинах хвиль $175 \text{ nm} < \lambda < 190 \text{ nm}$ стає енергетично можливою реакція (1.37). Гідроксильний радикал, який утворювався в реакції (1.35), здатний реагувати з молекулою метану за реакцією (1.19) з утворенням метильного радикала $\cdot\text{CH}_3$. Реакція (1.36) можлива тільки у вакуумному УФ при довжинах хвиль $105 \text{ nm} < \lambda < 145 \text{ nm}$. [160]

Таким чином можна заключити, що для реалізації генератора ОН- радикалів на основі фотолізу пари води (водної пари) необхідне джерело УФ випромінювання $\lambda < 190 \text{ nm}$. Використовувати даний діапазон у технологічних процесах практично неможливо. Саме через неможливість використання вакуумного УФ випромінювання в реальному технологічному процесі подальшого розвитку фотохімічна конверсія метану в метанол не одержала. Як показує аналіз робіт у цьому напрямку [161], в останні 20 років активно велися пошуки фотокаталізаторів, які дозво-

лили б проводити фотоліз води в близькому УФ діапазоні або навіть у видимому діапазоні спектра. Але, як відзначає автор, значних успіхів одержати не вдалося.

1.8.2. Фотоліз перекису водню H_2O_2 . Розглянемо можливість застосування перекису водню H_2O_2 у якості джерела гідроксильних радикалів. У роботах [162–166] наведені результати досліджень фотолізу перекису водню. При опроміненні перекису водню УФ випромінюванням спостерігаються такі фотохімічні процеси:

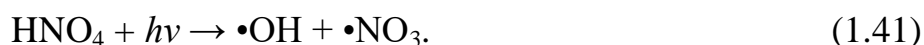


В роботі [166] показано, що при довжині хвилі УФ випромінювання $\lambda < 193$ нм, фотоліз перекису водню відбувається за реакцією (1.38). При опроміненні перекису водню випромінюванням у діапазоні $200 \text{ нм} < \lambda < 240 \text{ нм}$ фотоліз відбувається за реакцією (1.39) [162–166]. Продуктами фотолізу в цьому діапазоні є відразу два гідроксильні радикали.

Первинний квантовий вихід реакції (1.39) у водних розчинах становить приблизно 0,5 при довжині хвилі 240 нм [163].

Таким чином, перекис водню можна розглядати як джерело гідроксильних радикалів. Однак той факт, що перекис водню при нагріванні до температури ~ 343 К розкладає на воду й атомарний кисень, різко обмежує його застосування в парогазофазних процесах.

1.8.3. Фотоліз наднітратної кислоти. Фотоліз наднітратної кислоти відбувається у вакуумному УФ-діапазоні при довжині хвилі $\lambda < 250$ нм. Як показано в роботі [167], при фотолізі наднітратної кислоти відбуваються відразу два первинні процеси.



Результати експериментальних досліджень [167] показують, що при фотолізі наднітратної кислоти при довжині хвилі $\lambda \sim 248$ нм дві третини кислоти розкладається за реакцією (1.40), а одна третина – за реакцією (1.41). Тобто, при фотолізі наднітратної кислоти крім гідроксильного радикала утворюються ще три дуже реакційно активні частки, які здатні вступати у взаємодію з метаном. При реалізації технології прямої конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах це може призвести до утворення побічних продуктів реакції. Крім того, цей процес протікає у вакуумному УФ діапазоні, який унеможлиблює його застосування в промислових умовах.

1.8.4. Фотоліз пероксинітритної кислоти. Пероксинітритна кислота є ізомером нітратної кислоти [168]. Її структурна схема наведена на рис. 1.8

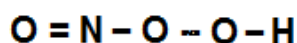


Рис. 1.8. Структурна схема пероксинітритної кислоти

При фотолізі пероксинітритної кислоти відбувається розрив $\text{O} - \text{O}$ зв'язку з утворенням радикалів $\bullet\text{OH}$ і $\bullet\text{NO}_2$.



Даний процес відбувається в діапазоні довжин хвиль $\lambda < 280$ нм [169] і цілком може бути здійснений у промислових умовах.

1.8.5. Фотоліз нітратної кислоти. У роботах [170, 171] вивчений фотоліз нітратної кислоти в «м'якому» ($250 \text{ нм} < \lambda < 335 \text{ нм}$) УФ діапазоні. Показано, що при опроміненні світлом з довжиною хвилі $\lambda \sim 330$ нм продуктами фотолізу є гідроксильний радикал і радикал $\bullet\text{NO}_2$. Фотоліз нітратної кислоти відбувається за реакцією (1.42). Але в цьому випадку відбувається розрив зв'язку $\text{N} - \text{O}$.

Як випливає з реакції (1.42), цей процес можна розглядати як джерело гідроксильних радикалів. Спектр поглинання нітратної кислоти в зазначеному діапазоні наведений у роботі [170].

Другим продуктом фотолізу нітратної кислоти є радикал $\bullet\text{NO}_2$. У роботі [172] експериментально й квантово-хімічними розрахунками показано, що присутність діоксиду нітрогену NO_2 у повітряному середовищі суттєво прискорює активацію метану. Надалі було продемонстровано, що NO_x є гарним каталізатором для газофазного процесу окислення метану, який при низьких температурах приводить до утворення формальдегіду й метанолу [173, 174]. В роботі [84] показано, що $\bullet\text{NO}_2$ проявляє каталітичну дію при реалізації технології прямої конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах, зменшуючи енергію активації реакції утворення метанолу вдесятеро.

Все сказане робить фотоліз нітратної кислоти надзвичайно цікавим і перспективним напрямком для реалізації генератора гідроксильних радикалів шляхом фотолізу.

1.8.6. Фотоліз нітритної кислоти. Відомо що, нітритна кислота є одним з найважливіших джерел OH - радикалів у земній атмосфері. Фотоліз нітритної кислоти під дією УФ випромінювання також становить великий інтерес, тому що він протікає в близькому УФ діапазоні ($\lambda \approx 340\text{--}360$ нм).



Дана реакція згадується в більшості початкових досліджень [175, 176] і постулюється [177] як найважливіше джерело OH - радикалів у денний час в атмосфері.

Так, наприклад, розрахунки й дослідження робіт [178-180] встановили, що до 60 % OH - радикалів в атмосфері утворюється завдяки протіканню реакції (1.43). Дана реакція має найважливіше значення не тільки в прилягаючих шарах атмосфери, але й у тропосфері, оскільки фотоліз нітритної кислоти протікає в 10 разів швидше фотолізу озону [181].

Встановлено, що порядок константи швидкості даної реакції перший. При цьому час життя молекули HONO у денний час становить близько 10 хвилин [176].

Фотохімії й дослідженню методів вимірювання нітритної кислоти присвячена величезна кількість робіт. В них були проведені комплексні дослідження спектра її поглинання, а також геометричних параметрів, зокрема, розміру молекули в газоподібному стані. У ході експериментів була встановлена активна область поглинання в межах 290–405 нм із максимумом поглинання близько 354–355 нм.

Отже, фотоліз нітритної кислоти можна розглядати як ефективне джерело гідроксильних радикалів. Однак нітритна кислота є дуже нестійкою речовиною й за наявності кисню відразу переходить у нітратну. Тому використовувати цей процес в «чистому» вигляді в промислових умовах практично неможливо.

1.8.7. Фотоліз суміші H_2O і NO_2 . Ще однією цікавою можливістю формування гідроксильного радикала є реакція дрібних крапель води (насиченої водної пари) з фотозбудженою молекулою NO_2^* . [182] Процес відбувається при опроміненні суміші видимим випромінюванням з довжиною хвилі $\lambda \sim 420$ нм.



Можливість подібної реакції обговорювалася ще в роботі [175]. Надалі можливість реакції (1.45) частково була підтверджена дослідженнями, з використанням пульсаційного лазерного й резонансного флуоресцентного устаткування; встановлена велика здатність води до подібної взаємодії. [182,183]

Принципова відмінність даного процесу генерації гідроксильного радикала від розглянутих раніше – використання для генерації гідроксильного радикала видимого світла.

Таким чином, із проведеного аналізу можна зробити висновок про те, що для генерації гідроксильного радикала в промислових умовах може бути використаний процес фотолізу нітратної кислоти, який проходить у близькому УФ діапазоні при довжині хвилі $\lambda \sim 330$ нм, або реакція фотозбудженого $\bullet\text{NO}_2$ із дрібними крапельками води, яка спостерігається у видимому світлі з довжиною хвилі

$\lambda \sim 420$ нм. Реалізація такого процесу дозволить винести джерело УФ випромінювання за межі реактора й проводити опромінення реакційної суміші через кварцове скло. Обидва ці способи одержання гідроксильного радикала можна використовувати при реалізації прямої конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах. [183]

Висновки до розділу 1

З наведеного огляду можна зробити висновок, що метанол є не тільки складовою сучасних моторних палив, але й широко застосовується для отримання таких КМП як ДМЕ, МТБЕ та деякі інші. В свою чергу метанол можна отримати використовуючи в якості сировини ШМ, ПНГ, БГ, відходи процесів переробки нафти. Найбільш привабливою є пряма конверсія вуглеводневого газу в метанол.

Огляд наведених праць та патентів дозволяє зробити висновок про перспективність обраного напрямку – неповного окислення вуглеводнів шляхом їх взаємодії з ОН- радикалом. Продуктом такої взаємодії буде метанол. Даний процес можна розглядати як пряму конверсію алканів у спирти в «м'яких» умовах.

Основною проблемою, що виникає при роботі з алканами, є їхня інертність в «м'яких» умовах. Однак, алькильні радикали, наприклад, метильний радикал є дуже активними навіть в «м'яких» умовах. Для активації молекул алканів (переводу їх в радикальний стан) запропоновано використовувати гідроксильний радикал.

Джерелом гідроксильних радикалів в даному випадку є процес фотолізу пари нітратної кислоти або взаємодія фотозбудженої молекули NO_2 з водною парою. Якщо вуглеводень є рідиною, наприклад, бензин, генератор $\bullet\text{OH}$ радикалів доцільно реалізувати шляхом гідродинамічної кавітації перекису водню. Продуктами такого процесу будуть кисневмісні вуглеводні. Даний спосіб може бути розглянуто як спосіб підвищення ОЧ низькооктанових бензинів. Реалізації і дослідженню цих процесів і присвячується ця робота.

Результати досліджень, що наведені в цьому розділі, відображені в таких публікаціях:

1. Кінетика процесу генерації гідроксильних радикалів / І. І. Захаров, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія та ін. // Весник ВПІ. – 2010. – № 6. – С. 23 – 28. (Особистий

внесок – приймав участь у створенні моделей, в розрахунках, в аналізі результатів, в написанні статті).

2. Целищев О. Б. Отримання гідроксильного радикала в «м'яких» умовах / О. Б. Целищев // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 2. – С. 35 – 38.
3. Целищев А. Б. Анализ физико-химических методов получения гидроксильного радикала / А. Б. Целищев, М. Г. Лория, И. И. Захаров // Весник ХПИ. – 2011. – № 65. – С. 111 – 124. (Особистий внесок – аналітичний огляд і систематизація методів, прийняв участь в формуванні висновків та в написанні статті).
4. 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. (Особистий внесок – аналітичний огляд і систематизація способів, прийняв участь в формуванні висновків та в написанні статті).

РОЗДІЛ 2

МЕТОДОЛОГІЯ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ КАВІТАЦІЙНОЇ ТА ФОТОАВТОКАТАЛІТИЧНОЇ КОНВЕРСІЇ *n*- АЛКАНІВ В ВИСОКООКТАНОВІ КМП

2.1. Опис методики визначення концентрацій вуглеводнів хроматографічним методом.

Ефективність будь-якого технологічного процесу оцінюється за допомогою фізико-хімічних аналізів вихідних, проміжних і кінцевих продуктів, які представляють собою суміші речовин, які часто знаходяться в одному агрегатному стані. В цьому випадку необхідно застосовувати хімічні або фізичні методи поділу.

В якості аналітичного методу для поділу, ідентифікації та кількісного визначення суміші сполук в роботі використовується хроматографія.

Хроматографією називають фізико-хімічний метод розділення компонентів аналізованої суміші при переміщенні її через шар сорбенту з великою поверхнею – нерухомою фазою. Суміш через шар сорбенту просувається інертною речовиною – рухомою фазою. Поділ суміші на компоненти відбувається в результаті багаторазового повторення елементарних актів сорбції та десорбції речовини при переміщенні його в потоці рухомої фази відносно нерухомого сорбенту [184].

Хроматографічний метод аналізу заснований на відмінності адсорбційної спорідненості аналізованих компонентів суміші до обраного адсорбенту [185].

Метод володіє винятковими перевагами: він чутливий, швидко і легко здійснимий, дає точну кількісну інформацію про склад дуже невеликих проб. Жодна речовина не губиться і не утворюється в результаті хімічних реакцій. Отже, якщо речовина виявлена в результаті цього методу, значить вона знаходиться в досліджуваній пробі (або відсутня, якщо не виявлена).

Для проведення хроматографічного аналізу використовують хроматограф.

Хроматографічна колонка заповнюється нерухомим сорбентом і встановлюється в термостат колонок, що забезпечує температурний режим процесу. В методі газо-рідинної хроматографії встановлення і стабілізація потоку інерту через колонку виконується блоком підготовки газів. Аналізуєма суміш вводиться в потік інерту безпосередньо перед колонкою. У колонці за рахунок різниці швидкості руху через шар сорбенту відбувається поділ аналізованої суміші на компоненти відповідно до їх коефіцієнтів розподілу. Інертна рухома фаза виносить компоненти суміші з колонки окремими порціями через певні проміжки часу, відповідно до часу утримування. Таким чином хроматографічна колонка є пристроєм, що перетворює складну аналітичну систему в послідовність бінарних сумішей рухомої фази з одним з аналізованих компонентів.

Вихід колонки з'єднують з детектором.

Хроматографічний детектор являє собою прилад, що дозволяє безперервно в часі фіксувати залежність будь-якого фізико-хімічного параметра бінарної суміші на виході з колонки. Сигнал детектора надходить на реєструючий прилад, який записує криву у вигляді хроматографічного піку.

Кількісне визначення базується на залежності площі піку або пропорційної їй величиною від вмісту речовини, що визначається, в пробі, яка піддається хроматографічному аналізу.

В даному випадку використовуються методи абсолютного градуювання і внутрішньої нормалізації. [186]

Метод абсолютного градуювання заснований на попередньому визначенні залежності параметрів піку від кількості аналізованої речовини. Для цього градуювальну суміш з відомим вмістом речовини піддають хроматографічному аналізу. Визначають параметри отриманого піку і будують графік залежності параметра піка від концентрації. За графіком розраховують градуювальний коефіцієнт. Потім досліджують аналізований зразок, і за параметрами отриманого піку на підставі градуювального графіка і коефіцієнта розраховують кількість речовини, що визначається.

Метод внутрішньої нормалізації заснований на приведенні до 100% суми параметрів (площ або висот) всіх піків на хроматограмі. Цей метод дає інформацію тільки про відносний вміст компонентів в суміші і не дозволяє визначити його абсолютну величину.

Ефективність і селективність розділення сумішей залежить від умов аналізу, тобто від природи і швидкості рухомої фази, інертного твердого носія, нерухомій рідкої фази – речовини, що наноситься на сорбент для його модифікації, температурного режиму.

2.1.1. Визначення масової частки метанолу. Для вимірювання масової частки метанолу використаний хроматограф аналітичний газовий лабораторний «ЦВЕТ-500» з полум'яно-іонізаційним детектором. [185, 186]

Вимірювання засноване на поділі компонентів аналізованої суміші в колонці довжиною 3 м, внутрішнім діаметром 3 мм, що заповнена хромосорбом N-AW, просоченою нерухомою рідкою фазою ПЭГ-400 в кількості 20 % від маси твердого носія; при температурі колонок, випарника і детектора 348, 423 і 443 К відповідно. Витрати газу-носія, водню і повітря стандартні. Обсяг аналізованої проби від 1 мм³ до 5 мм³.

Обчислення результатів вимірювань проводиться методом абсолютної градування.

Для визначення градуювальних коефіцієнтів готуються градуювальні суміші, що містять масові концентрації метанолу, які близькі до аналізованих. Вихідну градуювальну суміш хроматографують не менше трьох разів і обчислюють градуювальний коефіцієнт за формулою:

$$K = \frac{X_{гр}}{H_{ср}}, \quad (2.1)$$

де $X_{гр}$ – концентрація метанолу у суміші, мг/дм³;

$H_{ср}$ – середнє арифметичне значення висоти піку метанолу на хроматограмах градуювальної суміші, мм.

Аналізовану пробу хроматографують в умовах, при яких виконувалося градування приладу.

Масову концентрацію метанолу в аналізованій пробі розраховують за формулою:

$$X = K \cdot H, \quad (2.2)$$

де K – градувальний коефіцієнт;

H – висота піку метанолу в аналізованій пробі, мм.

За результат вимірювань приймають середнє арифметичне значення результатів двох паралельних вимірювань.

2.1.2. Визначення масової частки вуглеводнів в рідких паливах. Для вимірювання масової концентрації вуглеводнів в складі рідинних палив в роботі використаний аналітичний газовий лабораторний хроматограф «Кристал» з полум'яно-іонізаційним детектором.

Вимірювання засноване на поділі компонентів аналізованої суміші в кварцовій капілярній колонці довжиною 50 м, внутрішнім діаметром 0,2 мм, що заповнена нерухомою рідкою фазою ПОНА при програмуванні температури колонок від 333 до 443 К, температурою випарника і детектора 443 і 473 К відповідно. Витрати газу-носія, водню і повітря встановлюються відповідно до інструкції по експлуатації приладу [184].

Обчислення результатів вимірювань концентрацій вуглеводнів в складі рідких палив проводиться методом нормалізації за формулою:

$$X = \frac{H_i}{\sum_1^n H_i} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

де H_i – висота піку i -того компоненту в аналізованій суміші;

$\sum_1^n H_i$ – сума висот усіх компонентів аналізованої суміші,

або за формулою

$$X_i = \frac{S_i}{\sum_1^n S_i} \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

де S_i – висота i -того компонента в аналізованій суміші;

$\sum_1^n S_i$ – сума висот усіх компонентів аналізованого суміші.

За результат вимірювання приймають середнє арифметичне значення результатів двох паралельних вимірювань.

2.2. Визначення ОЧ рідких палив.

Визначення ОЧ проводилося за допомогою портативного октанометру SHATOX SX-150. Зовнішній вигляд прибору наведений на рис. 2.1, а деякі технічні характеристики представлені в таблиці 2.1.



Рис. 2.1. Зовнішній вигляд октанометру SHATOXSX-150

Технічні характеристики октанометру SHATOXSX-150

Найменування параметру	Одиниці вимірювання	Значення
Діапазон вимірювання октанового числа бензину	ОЧ	40–135
Допустима похибка вимірювання октанового числа, не більше	ОЧ	± 0.5
Похибка поміж результатами паралельних вимірювань, не більше	ОЧ	± 0.2
Час вимірювання	с	1–5

Принцип роботи приладу полягає в визначенні детонаційної стійкості бензинів за результатами вимірювання діелектричної проникності та питомого об'ємного опору. Дані вимірювань за допомогою електронного блоку перетворюються в технологічні показники шляхом порівняння отриманих результатів із калібрувальною таблицею.

2.3. Розробка конструкції реактора та схеми технологічної установки фотокаталітичної конверсії алканів в КМП.

При розробці будь-якої технології особливу увагу приділяють розробці технологічної схеми та апаратів, що реалізують цю технологію. Процес розробки технологічної схеми можна умовно поділити на декілька етапів:

- розробка лабораторної установки;
- розробка пілотної установки;
- розробка напівпромислової установки;
- розробка промислової установки.

Оскільки в технології, що пропонується, метанол утворюється в одному апараті – реакторі, розробці цього апарата слід приділити особливу увагу. При розробці реактора слід розв'язати такі питання:[187]

- визначити оптимальні розміри реактора;

- обрати елементи оптичної схеми (потужність джерела УФ- випромінювання, його спектральні параметри, марку оптичного скла, через яке здійснюється опромінювання реакційної суміші);
- вирішити питання щодо з'єднання оптичного скла та металевої частини реактора;
- обрати матеріал, з якого слід виготовити корпус та кришку реактора тощо.

Основною проблемою при створенні реактора фотокаталітичної конверсії алканів в метанол є те, що для здійснення процесу слід забезпечити доступ УФ- випромінювання до реакційної суміші.

Запропонований в роботі спосіб фотокаталітичної конверсії алканів в метанол [84] відбувається в області близького УФ – випромінювання 240–450 нм, що дозволяє використовувати зовнішнє джерело УФ випромінювання. Для забезпечення доступу УФ- випромінювання кришка реактора повинна бути обладнана вікном. Вікно виготовляється із кварцового скла КУ-1, що має коефіцієнт пропускання на $\lambda > 240$ нм не менше 0,92. [188] В якості джерела УФ- випромінювання можуть бути використані, наприклад, ртутні лампи середнього й високого тиску ДРТ-125, ДРТ-250 та ін. Розташування джерела випромінювання поза реактором дозволить досить просто використовувати різного роду світлофільтри для визначення впливу тієї або іншої смуги УФ- випромінювання на протікання процесу.

Отже, реактор фотокаталітичної конверсії алканів в метанол повинен задовольняти таким вимогам:

- зовнішнє розміщення джерела випромінювання;
- простота технічної реалізації (процес повинен протікати в одному апараті);
- можливість стабілізації й зміни основних параметрів процесу з метою їхньої оптимізації;
- можливість безперервної роботи установки;
- можливість безперервного аналізу параметрів процесу.

2.3.1. Визначення розмірів реактора. При розробці реактора фотокаталітичної конверсії алканів в метанол одним із головних завдань є визначення розмірів реактора. [189] Геометричні розміри реактора, які дозволять оптимально викорис-

тати енергію випромінювання в діапазоні, що цікавить, визначаються оптичними властивостями опромінюваного середовища. Для того, щоб їх визначити, скористаємося законом Ламберта-Бера. [187, 190]

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon l C), \quad (2.5)$$

де I – інтенсивність УФ- випромінювання на виході фотометрованого об'єму;

I_0 – інтенсивність УФ- випромінювання на вході фотометрованого об'єму;

ε – молярний коефіцієнт поглинання;

l – довжина фотометрованого об'єму (довжина пробігу УФ- кванта);

C – концентрація речовини, що поглинає випромінювання.

Використовуючи (2.5), визначимо довжину $l_{1/2}$ фотометрованого об'єму (довжина пробігу УФ- кванта), на якій інтенсивність випромінювання, що призводить до хімічного перетворення, зменшиться у два рази.

$$l_{1/2} = \frac{\ln 2}{\varepsilon C}. \quad (2.6)$$

Таким чином, використовуючи даний принцип, можна сказати, що в реакторі висотою $L = l_{1/2}$ відбудеться поглинання 50 % фотонів, що призводять до хімічних перетворень, $L = 2 l_{1/2}$ – 75 %, $L = 3 l_{1/2}$ – 87.5 %, $L = 4 l_{1/2}$ – 93.75 %. З огляду на те, що відносна похибка проведення дослідження складатиме приблизно 10 %, збільшення довжини реактора більше $3 l_{1/2}$ не є доцільним. Розрахунок довжини напівпоглинання $l_{1/2}$, для різних значень концентрації нітратної кислоти, що мо-

же утворюватися у реакторі, показав, що ця величина перебуває в межах $l_{1/2} = 50\text{--}80$ мм.

2.3.2. Розробка конструкції реактора лабораторної установки та вибір матеріалів. Для проведення лабораторних досліджень процесу фотокаталітичної конверсії вуглеводнів в КМП був розроблений реактор, що наведено на рис. 2.2.

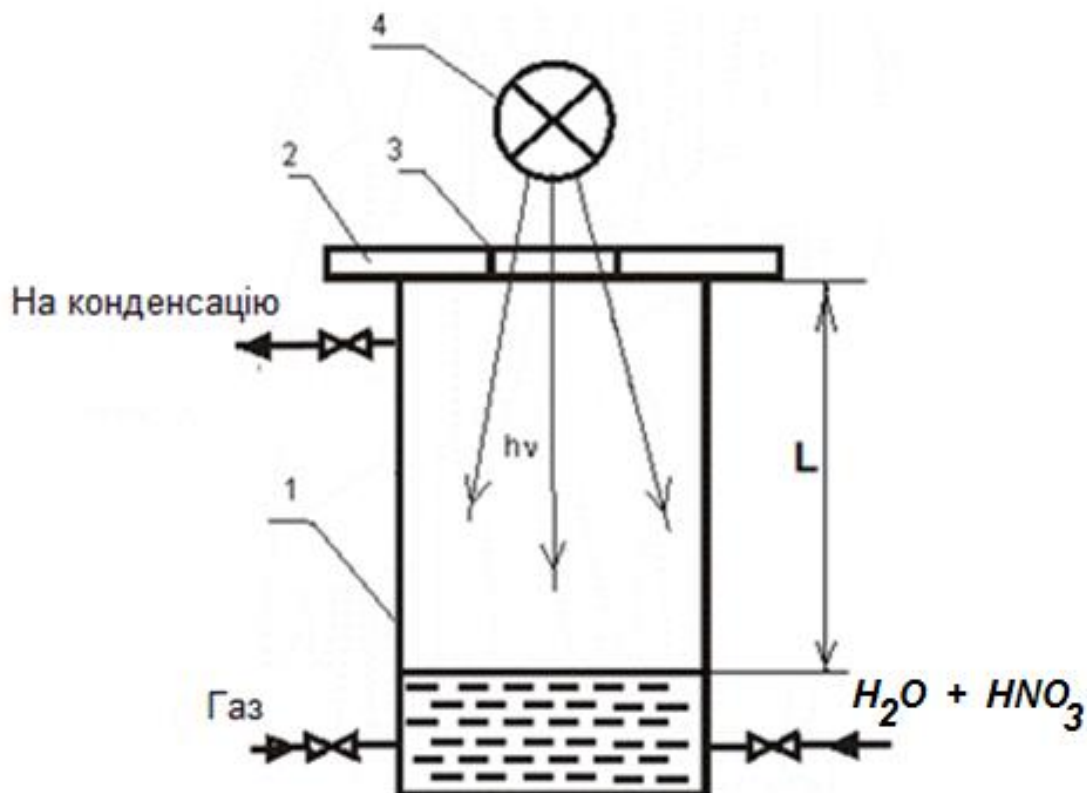


Рис.2.2. Реактор лабораторної установки для вивчення оптичних параметрів процесу фотоавтокatalітичної конверсії [187]

Реактор складається із корпусу 1 і кришки 2. Так як процес фотоавтокatalітичної конверсії алканів в метанол відбувається у присутності нітратної кислоти та *ОН*-радикалів, матеріал, з якого виготовляють реактор та кришку повинен бути стійким до корозії. Для забезпечення цієї умови обрано для виготовлення конструкції реактора нержавіючу сталь марки 12Х18Н10Т. Кришку реактора обладнано вікном 3, виготовленим із кварцового скла КУ-1, яке забезпечує коефіцієнт

пропущення на довжинах хвиль $\lambda > 240$ нм не менше 0,92 [188]. Джерело випромінювання 4 розташоване поза реактором (не має безпосереднього контакту з реагуючими речовинами).

Ґрунтуючись на розрахунках, висоту реактора для проведення лабораторних досліджень, з урахуванням 25 % запасу, було обрано 300 мм. Діаметр реактора визначає лінійну швидкість руху реакційної суміші в реакторі і, відповідно, час перебування реакційної суміші у реакторі, тобто час опромінення. Як показано в розділі 3, кількість фотонів, що випромінює джерело, значно (більше ніж у 10^6 разів) перебільшує кількість молекул нітратної кислоти у реакційному об'ємі. Тому можна стверджувати, що кількість молекул нітратної кислоти, що фотодисоціюють, не залежить від витрати реакційної суміші, а, відповідно, й від діаметра реактора. Для лабораторної установки обрано діаметр реактора 150 мм. При таких розмірах (висота 300 мм, діаметр 150 мм) втрата тепла у навколишнє середовище буде значною. Для скорочення втрат тепла з поверхні реактора у навколишнє середовище, реактор має бути термоізованим.

Запропонований реактор дозволить експериментально оцінити ефективну довжину пробігу УФ кванта, що призводить до фотохімічного перетворення. Це можна буде зробити змінюючи рівень води у реакторі. Коефіцієнт поглинання УФ-випромінювання водою значно більший за коефіцієнт поглинання УФ-випромінювання реакційною сумішшю. Тому зміна рівня води, що використовується для одержання пари, у реакторі буде еквівалентна переміщенню днища реактора. Також така конструкція реактора дозволить одержати експериментальне значення коефіцієнта молярного поглинання ε для системи газ – водна пара – пара нітратної кислоти (перекису водню). Крім того, використання зовнішнього джерела опромінення дозволить достатньо легко оцінити вплив більш вузьких діапазонів випромінювання у межах $240 \text{ нм} < \lambda < 450 \text{ нм}$, що принципово важливо для більш глибокого розуміння процесу й підбору найбільш оптимального джерела опромінення.

Відпрацювання режимів й експериментальне визначення залежностей ступеня конверсії алканів в метанол від зміни значень технологічних параметрів запропоновано проводити з використанням реактора, який наведено на рис. 2.3.

Цей реактор являє собою конструкцію типу «труба в трубі». Корпус реактора 1 і штуцера вводу й виводу ПГС 2 і 3 виготовлено із нержавіючої сталі 12Х18Н10Т. Усередині реактора, співвісно із корпусом наскрізь встановлено трубу 4, яку виготовлено із кварцового скла КУ. Джерело випромінювання встановлюється всередині труби 3. Таке розташування джерела випромінювання виключає його безпосередній контакт із реакційною сумішшю. Тобто в цьому випадку джерело випромінювання також є зовнішнім.

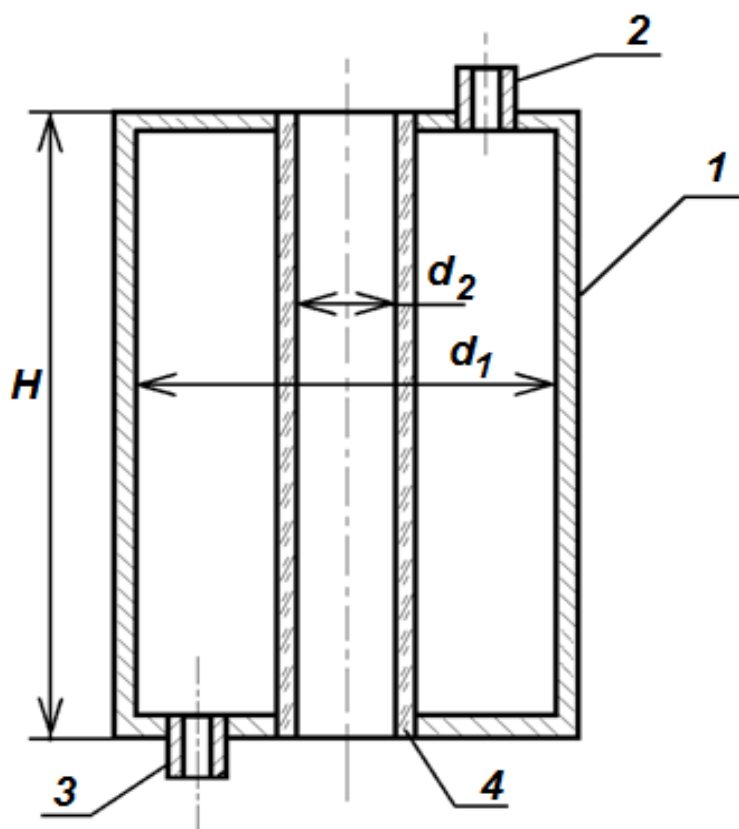


Рис. 2.3. Реактор лабораторної установки для вивчення технологічних параметрів процесу фотоавтокаталітичної конверсії алканів в КМП

типу «труба в трубі» [187]: 1 – корпус реактора,
2 і 3 – іштуцери вводу й виводу ПГС, 4 – кварцова труба

При роботі джерела випромінювання виділяється досить велика кількість тепла. Щоб уникнути перегріву джерела випромінювання й запобігти локальному перегріву труби 4, що може призвести до її руйнування, слід передбачити обдув джерела. Для цього може бути використана, наприклад, повітродувка, потік повітря із нагнітання якої буде спрямований усередину труби 3. Так як реакція відбувається у паровій фазі, а реактор має досить велику зовнішню поверхню, через яку відбувається теплообмін із навколишнім середовищем, що може призводити до часткової конденсації пари у реакторі, реактор повинен бути термоізований від навколишнього середовища. Якщо однієї термоізоляції виявиться недостатньо, необхідно передбачити обігрів стінок реактора ззовні.

Довжина реактора H визначається довжиною лампи, так, наприклад, при використанні лампи ДРТ-1000 вона становить 300 мм. Діаметр кварцової труби 4 d_2 (визначається діаметром лампи, що для лампи ДРТ-1000 становить 35 мм) обраний 50 мм. Діаметр реактора d_1 повинен бути обраний з умови:

$$\frac{d_1 - d_2}{2} \approx 3 l_{1/2}. \quad (2.7)$$

Тобто,

$$d_1 \approx 6 l_{1/2} + d_2. \quad (2.8)$$

На відміну від реактора, наведеного на рис. 2.2, в якому для опромінення реакційної суміші використовується не більше 25 % світлового потоку лампи (75 % випромінювання не потрапляє усередину реактора) і можливе формування темних зон, у запропонованому на рис. 2.3 реакторі енергія джерела випромінювання буде використана максимально ефективно. Крім усього сказаного, реактор такої конструкції дозволить визначити найбільш ефективний спосіб введення у реакційний об'єм нітратної кислоти.

2.3.3. Аналіз джерел УФ-випромінювання. Аналізуючи сказане, слід звернути особливу увагу на джерела УФ- радіації. Як було відзначено раніше, найпривабливішим джерелом УФ- радіації є Сонце. Однак, враховуючи той факт, що УФ промені активно поглинаються озоновим шаром Землі й хмарами, до поверхні Землі у світлий час доби доходить не більше 5 % потужності в діапазоні, що цікавить, а в темний час доби сонячне випромінювання відсутнє взагалі, тому розглядати УФ енергію сонячного світла як реальне джерело УФ радіації для хімічної промисловості безглуздо.

Досить потужними джерелами УФ радіації з боку зору промислового використання, є різного роду лампи (накалювання з вольфрамовою ниттю, парортутні (високого, середнього й низького тиску), ртутно-кадмієві, водневі, ксенонові й ін.), УФ лазери, твердотільні світлодіоди, плазма, розплави легкоплавких металів і метал-оксидів. Дуже детально це питання розглянуто в [188].

В роботі для реалізації фотокаталітичної конверсії алканів в метанол було обрано ртутні лампи високого тиску ДРТ-100, 240, 400 та 1000. Вони мають прийнятну спектральну характеристику, випускаються серійно, мають достатньо просту схему пуску, їхня вартість незначна.

2.3.4. Розробка лабораторної установки для дослідження процесу фотоавтокаталітичної конверсії вуглеводнів в КМП у «м'яких» умовах. Експериментальні дослідження «прямої» конверсії вуглеводнів в компоненти моторних палив під дією УФ- випромінювання проводилися на установці, яку наведено на рис. 2.4 [191].

Експериментальна установка складається з реактора 1, виготовленого з нержавіючої сталі, об'ємом приблизно 5 літрів, який обладнано штуцерами введення газу й води, виводу опроміненої ПГС і кришкою 2, у яку вмонтовано кварцове скло КУ-1 товщиною 4 мм 3; джерела УФ – випромінювання 4; пастки для нітратної кислоти – 5; холодильника – конденсатора 6; збірника конденсату 7 і електричної печі 8. Крім того, передбачена можливість подачі нітратної кислоти HNO_3 всередину опромінюваного об'єму чашку 9 через дозатор.

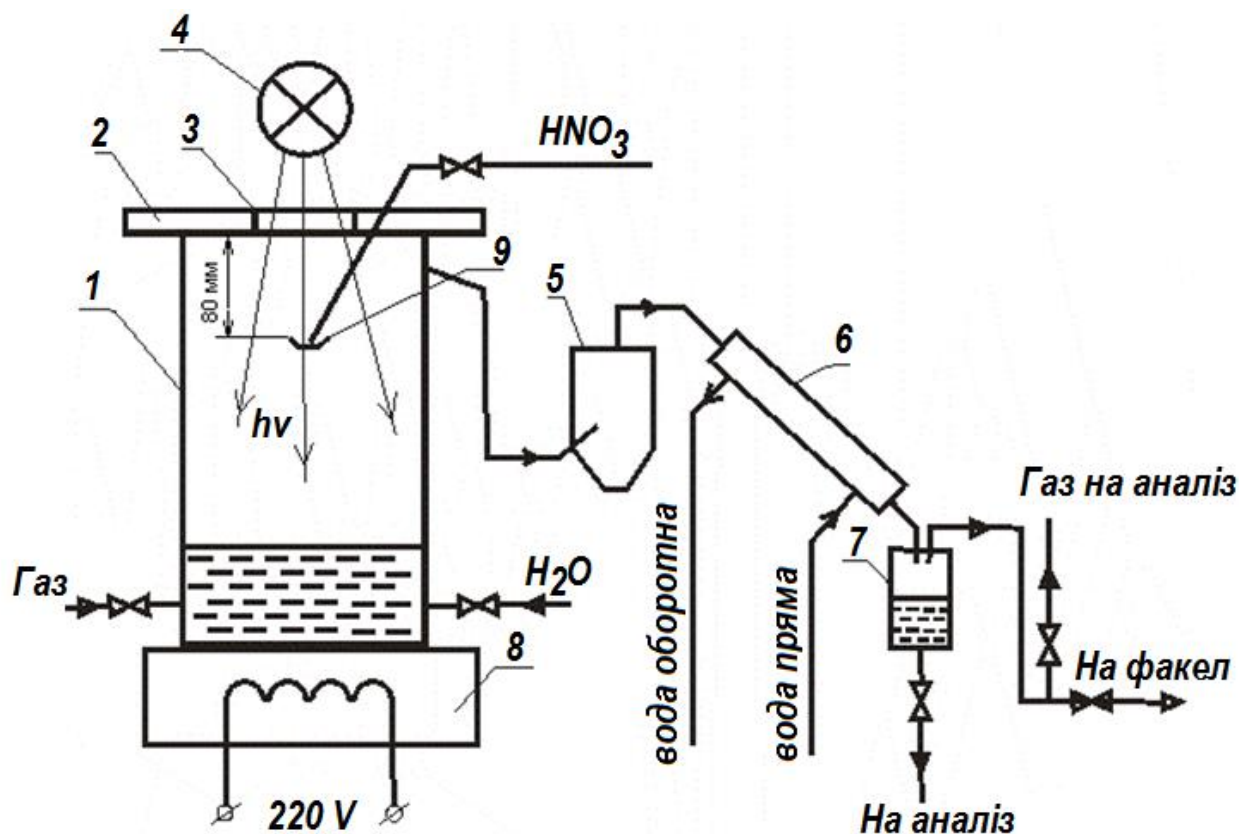


Рис. 2.4. Схема експериментальної установки фотокаталітичної конверсії *n*- алканів в КМП у «м'яких» умовах: 1 – реактор, 2 – кришка, 3 – кварцове скло, 4 – джерело УФ- випромінювання; 5 – пастка для нітратної кислоти; 6 – холодильника-конденсатор; 7 – збірник конденсату, 8 – електричної печі, 9 – чашка.

В якості джерела УФ – випромінювання використовувалися ртутні лампи високого тиску ДРТ – 100 виробництва ТОВ «Саранський електроламповий завод». Дана лампа виготовляється у вигляді трубки діаметром 12 мм і довжиною 60 мм. Споживана потужність становить 100 Вт. Діапазон випромінювання в УФ- області становить від 240 нм до 450 нм. У зазначеному діапазоні потік випромінювання становить 11–13 Вт. Спектральну характеристику лампи наведено на рис. 2.5.

Лампа встановлюється ззовні реактора (див. рис. 2.4). Опромінення ПГС проводиться через кварцове скло КУ – 1, коефіцієнт пропусчення якого при довжині хвилі $\lambda \geq 240$ нм становить не менше 92 %.

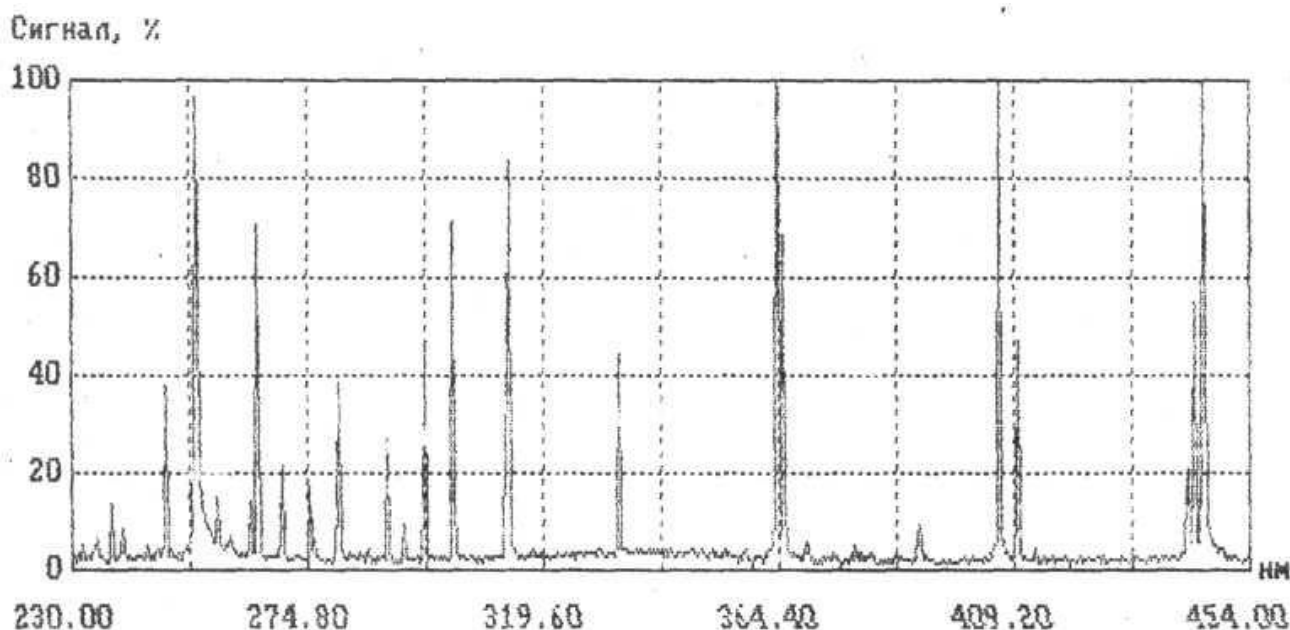


Рис. 2.5. Спектральна характеристика лампи ДРТ-100. [188]

При проведенні експериментів газ відбирався з мережі, тиск у якій не перевищує 0.03 МПа. Склад газу визначається газовими хроматографами «Цвет 500» з насадкою з активованого вугілля довжиною 1 м і ЛХМ-8 з насадкою «Полісорб» довжиною 3 м. Встановлено, що для ПГ, який використовувався в дослідженнях, вміст метану складав 94,5–99,3 %, кисню 0,5–1,0 %.

2.3.5. Принцип роботи експериментальної фотоавтокаталітичної установки конверсії алканів в КМП. У реактор 1 заливають приблизно 1 літр води. Включають електричну піч 8 і джерело УФ – випромінювання 3. При розігріві реактора до температури близько 373 К в нього подають газ, який у реакторі змішується з водною парою, і нітратну кислоту. ПГС піддається дії УФ – випромінювання. У реакторі протікають реакції фотокаталітичної конверсії алканів в КМП.

Опромінена ПГС потрапляє з реактора в пастку 5 (температура ~ 363 К), де конденсується нітратна кислота й частково водна пара. Це дозволяє забезпечити циркуляцію нітратної кислоти (каталізатора) і частково запобігти її віднесенню із зони реакції. Через холодильник – конденсатор 6, утворюваний метанол і водна пара потрапляють у приймач конденсату 7. Газ, що не вступив у реакцію, потрапляє на факел (можлива побудова схеми з рециркуляцією газу й повного збереження кількості нітратної кислоти).

Об'ємна витрата ПГ через реактор може змінюватися в межах від 0 л/хв до ~ 10,0 л/хв. Максимальна швидкість пароутворення становить ~10 л/хв і визначається напругою, яка подається через ЛАТР на ТЕН. Середній час перебування ПГС в реакторі складає ~ 30 сек. Відбір проб конденсату на аналіз проводиться з інтервалом від 5 до 30 хвилин. Аналіз рідких продуктів реакції проводиться хроматографічним методом у спеціалізованій лабораторії приладом «Кристал 2000 М» з використанням насадки «Полісорб» довжиною 3м.

2.3.6. Розробка реактора пілотної установки. При масштабуванні лабораторної установки до пілотної (напівпромислової) слід врахувати, що реактор повинен забезпечити проходження заданої витрати ПГС з певною швидкістю. Швидкість руху ПГС через реактор визначається необхідним часом фотометрування й змінюється за рахунок зміни діаметра реактора. При цьому діаметр реактора повинен бути не менше довжини лампи (при діаметральному розташуванні), але не більшим ніж $6 l_{1/2} + d_2$.

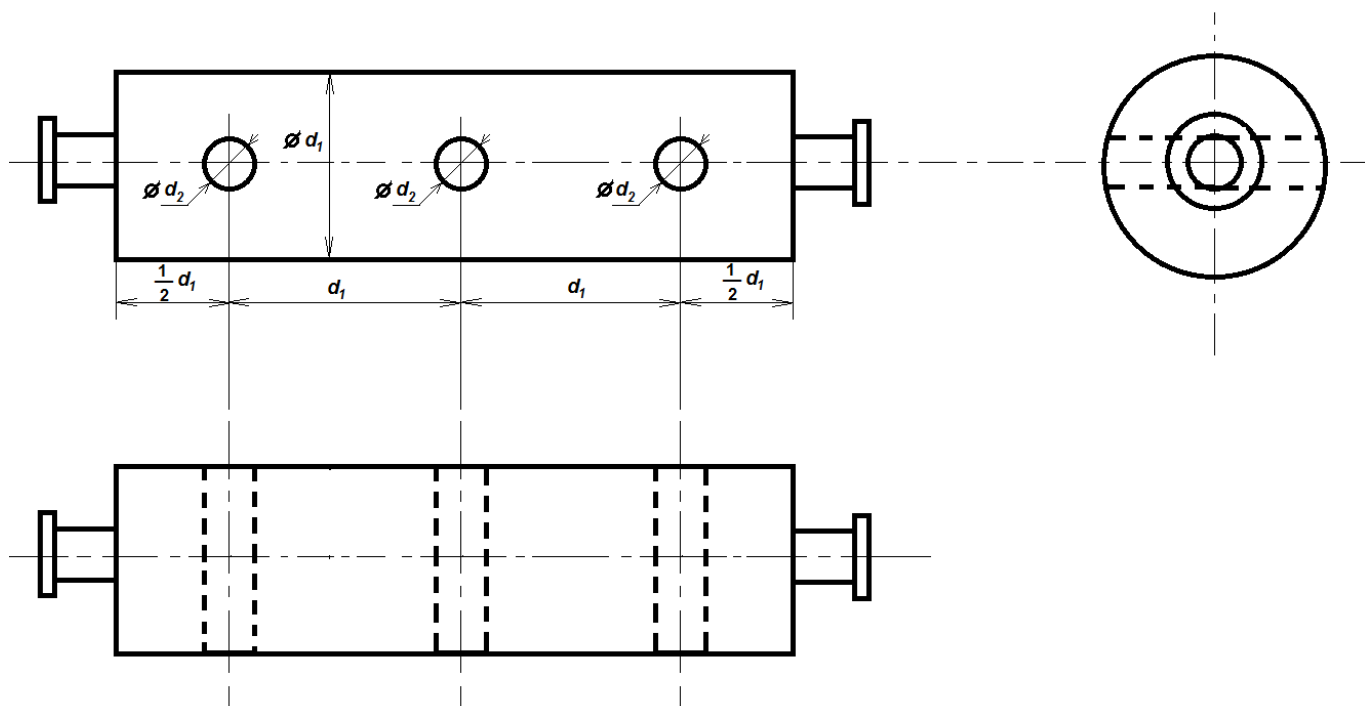


Рис. 2.6. Реактор для пілотної установки фотоавтокatalітичної конверсії алканів в КМП[187]

Крім того, при масштабуванні реактора потужності одного джерела випромінювання може виявитися недостатньою для забезпечення необхідного (максимального) ступеня конверсії. У цьому випадку кількість джерел випромінювання необхідно збільшити. На рис. 2.6 схематично показано реактор фотокаталітичної конверсії алканів в КМП із трьома джерелами випромінювання. Лампи повинні бути розташовані одна від одної на відстані d_1 і на відстані $\frac{1}{2}d_1$ від країв реактора, де d_1 – величина, що розраховується за формулою (2.8).

Кожна із запропонованих у роботі конструкцій є працездатною й цілком задовольняють усім вимогам, що висувуються до реактора фотокаталітичної конверсії алканів в метанол.

2.3.7. Розробка мобільної установки переробки вуглеводневої сировини. Кожне родовище ПГ характеризується складом газу та потужністю (об'єм газу, що знаходиться в родовищі). Потужні родовища із значним вмістом у газі метану об'єднано з газовими магістралями, що постачають газ до споживачів. Будівництво газопроводів, що з'єднують малі родовища з великим вмістом метану або родовища з малим вмістом метану із газовими магістралями, є економічно недоцільним. Газ із родовищ з незначним вмістом метану неможна подавати у газові магістралі, тому що він буде псувати якісний склад всього газу, що транспортується. [32, 192]

Як показано в аналітичному огляді, сучасні виробництва метанолу являють собою складні багатостадійні технологічні схеми, що характеризуються значною кількістю обладнання, складними умовами протікання процесів (високий тиск та температура) і, як наслідок цього, є енерго- та матеріалоемними. Технологія, що покладена в основу сучасних виробництв, передбачає отримання на початкових стадіях процесу водню. Це значно ускладнює процес та збільшує собівартість метанолу. [193–195] Будівництво сучасного виробництва метанолу вимагає величезних капіталовкладень. Зрозуміло, що будівництво таких виробництв на малих родовищах є недоцільним. [32, 110]

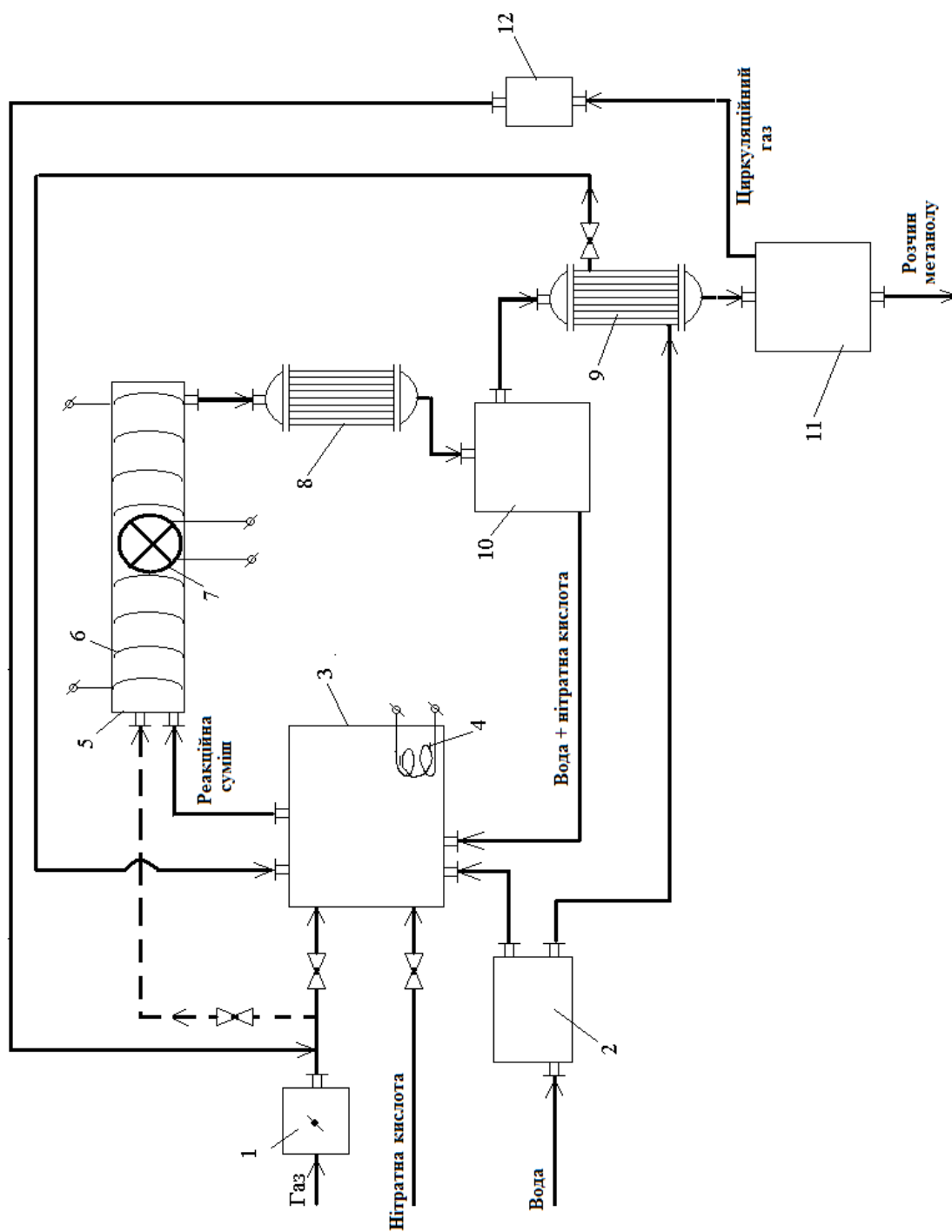


Рис. 2.7. Технологічна установка фото-каталітичної конверсії [196]

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

Отже, з урахуванням усього сказаного, розробка мобільної установки для переробки вуглеводневої сировини в спирти (наприклад, в метанол), яка характеризувалася б малою кількістю апаратів та матеріалоємністю та здійснювала б технологічний процес, який відбувався за «м'яких» умов (наприклад, атмосферний тиск та температура $\sim 373\text{ K}$), є важливою та актуальною проблемою.

Для промислової реалізації фотокаталітичної конверсії алканів в КМП запропоновано технологічну установку, яку наведено на рис. 2.7. [187, 191, 197–202] 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 газі), який обладнано ТЕНом 4, реактор конверсії 5, який обладнано електропідігрівачем 6 та джерелом (джерелами) УФ- випромінювання 7, холодильники 8 та 9, збірники конденсату 10 та 11, компресор газу 12. Установка має потужність 2000 кг метанолу на добу.

Важливою умовою роботи установки є якість води, що використовується для отримання пари, тому що карбонати кальцію та магнію, які містяться в ній засмічують устаткування. Процес є безперервним з поверненням на вхід установки газу, що не прореагував, та оберненої води. Це серйозно відіб'ється на ступені конверсії вуглеводневої сировини, в першу чергу, за рахунок засмічення кварцового скла, через яке здійснюється опромінювання ПГС. В якості блока підготовки води може бути використаний порожній циліндричний апарат, заповнений іонообмінними смолами. [199, 201]

Установка працює в такий спосіб. Вуглеводневий газ через систему регулювання тиску 1 після змішування із оборотним газом подається у гібридний паровий котел 3. Також у гібридний паровий котел 3 подається вода із блоку підготовки води. Процес пароутворення може відбуватися за рахунок роботи ТЕНу 4 або за рахунок тепла спалювання газу. Із котла ПГС по трубопроводу потрапляє в реактор конверсії 5. В реакторі відбуваються хімічні процеси, які описано в розділі 2. В наслідок цих процесів з частини ПГС утворюється метанол. З реактору ПГС потрапляє на охолодження та конденсацію. Процес роздільної конденсації запропоновано проводити в апаратах 8–11. Перший холодильник 8 може бути повітряним. Його задача (призначення) охолодити ПГС до температури ~ 368 К. При цьому відбудеться конденсація водної пари та пари нітратної кислоти. Конденсат водної пари та пари нітратної кислоти відділяється від газової суміші, що містить метанол, у сепараторі 10 і потрапляє у паровий котел 3. Такий технологічний прийом дозволить значно скоротити витрату тепла (електроенергії або газу) на підігрів во-

ди до температури кипіння, забезпечити циркуляцію води та нітратної кислоти. З виходу сепаратора 10 газ, що не вступив у реакцію, метанол, що утворився в реакторі, потрапляють на охолодження та конденсацію у холодильник 9. Холодильник 9 може бути як повітряним так і водним. Як що холодильник 9 є водним, то охолодження та конденсація відбувається за рахунок нагрівання води, яка потрапляє в холодильник 9 із станції підготовки води 2. Підігріта до температури ~ 323 К вода з холодильника 9 може подаватися у 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, в якому відбувається відділення метанолу, що утворився в результаті конверсії вуглеводневого газу, та води, яка не сконденсувалась після охолодження у холодильнику 8. Водний розчин метанолу з виходу сепаратора 11 подається в ємність зберігання (на схемі не вказано). Газ, що не вступив у реакцію, та діоксид нітрогену, який не перетворився на нітратну або нітритну кислоту, подаються на вхід газового компресора 12. Компресор може приводитися в рух, наприклад, за рахунок електричної енергії. З нагнітання компресора 12 циркуляційний газ потрапляє на вхід гібридного парового котла 3, де він змішується із свіжим газом. Свіжий газ треба подавати у кількості, що відповідає кількості газу, що перетворився на метанол. У схемі передбачена лінія подачі газу в реактор оминаючи паровий котел (на схемі відмічена пунктиром). У паровому котлі газ змішується з водною парою та парою нітратної кислоти, нагрівається до температури процесу та подається в реактор конверсії, де суміш опромінюється УФ – радіацією від джерела 7. Рівень у паровому котлі підтримується на заданому рівні за рахунок подачі в нього води зі станції 2.

Нітратна кислота, яка в цьому процесі виконує функцію каталізатора, при пуску установки у відповідній кількості подається у паровий котел 3. У процесі роботи технологічна схема забезпечує циркуляцію нітратної кислоти. В разі виносу нітратної кислоти із продуктами синтезу, її концентрація підтримується на заданому рівні шляхом дозуванням кислоти в котел 3.

Для підтримання необхідного складу газової суміші в циклі синтезу частину газу, що пройшов реактор передбачено спалювати для забезпечення енергетичних потреб установки.

Запропонований спосіб одержання метанолу характеризується ~ 5,0 % ступенем конверсії метану в метанол і є автокаталітичним. До переваг слід також віднести те, що процес відбувається в «м'яких» умовах (наприклад, атмосферний тиск та температура ~ 373 К) в одному апараті, не потребує використання дорогих каталізаторів та дорогого водню, а газ, що не вступив у реакцію (~95% газу), після переробки зберігає свою цінність. Тобто його можна повернути на вхід установки або використати для будь-яких інших цілей.

2.4. Розробка конструкції реактора та технологічної схеми конверсії вуглеводнів в КМП кавітаційним способом.

Іншим перспективним напрямком для промислової реалізації прямої конверсії вуглеводнів в КМП (у тому числі і в метанол) є кавітаційний спосіб. Рухомою силою цього процесу є динамічна кавітація перекису водню. [203] На відміну від фото-дисоціації пари перекису водню при динамічній кавітації водного розчину перекису водню не слід весь об'єм цього розчину переводити у парову фазу. Однак при цьому виникає складність у підведенні до гідроксильних радикалів, що утворюються в наслідок динамічної кавітації, газоподібних алканів (наприклад, ПГ, ПБГ). З іншого боку, відомо, що, починаючи з пентану алкани є рідинами у нормальному стані. В разі використання рідких у нормальному стані вуглеводнів з'являється можливість здійснювати процес прямої конверсії вуглеводнів у КМП у рідкій фазі.

Кавітаційний реактор та технологічна схема, що реалізує кавітаційну технологію прямої конверсії алканів у КМП, має враховувати ці особливості проведення процесу. Для того, щоб розробити такий реактор, слід провести обрахунок основних його параметрів. Найголовнішими з них є перепад тиску на форсунці та лінійна швидкість потоку.

2.4.1. Розробка кавітаційного реактора для прямої конверсії алканів у КМП. Розрахунок параметрів реактора. Основним завданням при розробці ка-

вітаційного реактора є розрахунок форсунки. По-перше, вона має являти собою дозвукове сопло Лавалю, [204] по-друге, слід визначити швидкість руху розчину перекису через це сопло. Для цього скористаємося рівнянням Нав'є-Стокса, записаним у такий спосіб: [189]

$$P_1 + \frac{\rho v_1^2}{2} = P_2 + \frac{\rho v_2^2}{2}, \quad (2.9)$$

де P_1, P_2 – тиск до форсунки та після неї;

v_1, v_2 – швидкість потоку до форсунки та після неї;

ρ – густина потоку.

З рівняння (2.5) визначимо залежність тиску P_2 від швидкості потоку після форсунки v_2 .

$$P_2 = P_1 + \rho \frac{v_1^2 - v_2^2}{2}, \quad (2.9)$$

Графік цієї залежності наведено на рис. 2.7. З аналізу цієї залежності робимо висновок, що необхідний тиск P_2 на виході форсунки, при якому досягається кавітаційний ефект, досягається при швидкості ~ 140 м/с.

Розрахуємо діаметр прохідного отвору форсунки за умови, що витрата через форсунку складає 3.5–5.0 л/хв. Для цього скористаємося формулою:

$$F = v_2 S, \quad (2.10)$$

де F – витрата через форсунку, м³/с;

v_2 – швидкість потоку, м/с;

S – площа перетину прохідного отвору форсунки, м².

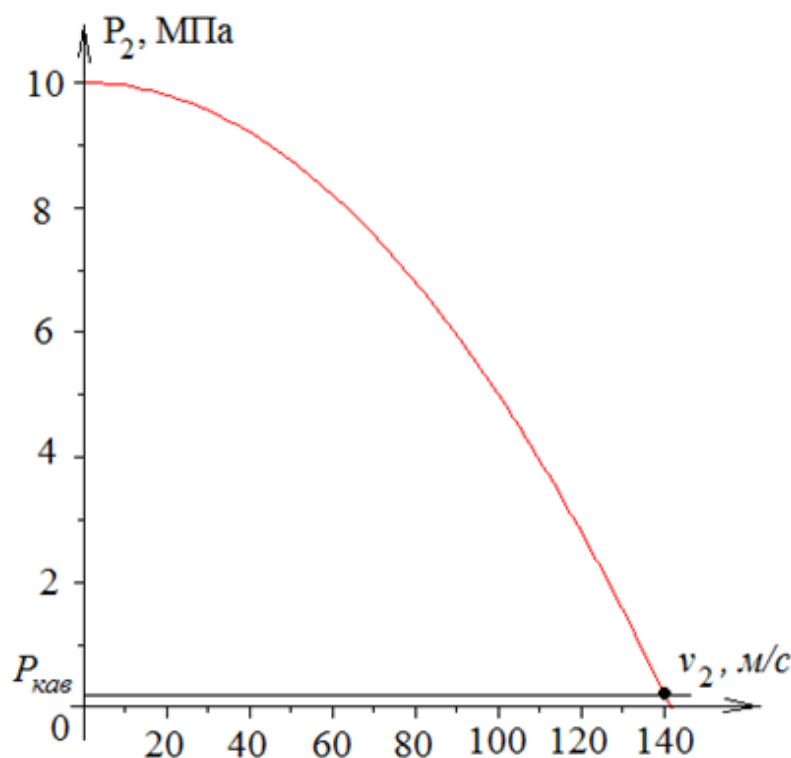


Рис. 2.7. Залежність тиску P_2 від швидкості потоку після форсунки

Враховуючи, що $S = \pi d^2 / 4$, з рівняння (2.10) визначимо діаметр прохідного отвору форсунки d . Для забезпечення описаних умов він складає 0.7 мм.

Таким чином, зробивши форсунку у вигляді дозвукового сопла Лавалю з прохідним отвором 0.7 мм та забезпечивши тиск у лінії більший ніж 9 МПа, за рахунок кавітації після форсунки будуть забезпечені умови для кавітаційного розкладання перекису водню на два гідроксильних радикали.

2.4.2. Конструкція кавітаційного реактора конверсії вуглеводневої сировини в КМП. Конструкційно кавітаційний реактор являє собою циліндричний апарат, наведений на рис. 2.8 та на фотографії рис. 2.9. в. [196, 205–208]

Реактор складається з двох частин: верхньої 1 та нижньої 2, з'єднані між собою фланцевим з'єднанням 3 за допомогою шпильок 9. Зверху реактор закривається кришкою 10. В кришку на різьбовому з'єднанні вмонтовано вхідний патрубков лінії високого тиску. На вхідний патрубков лінії високого тиску накручується

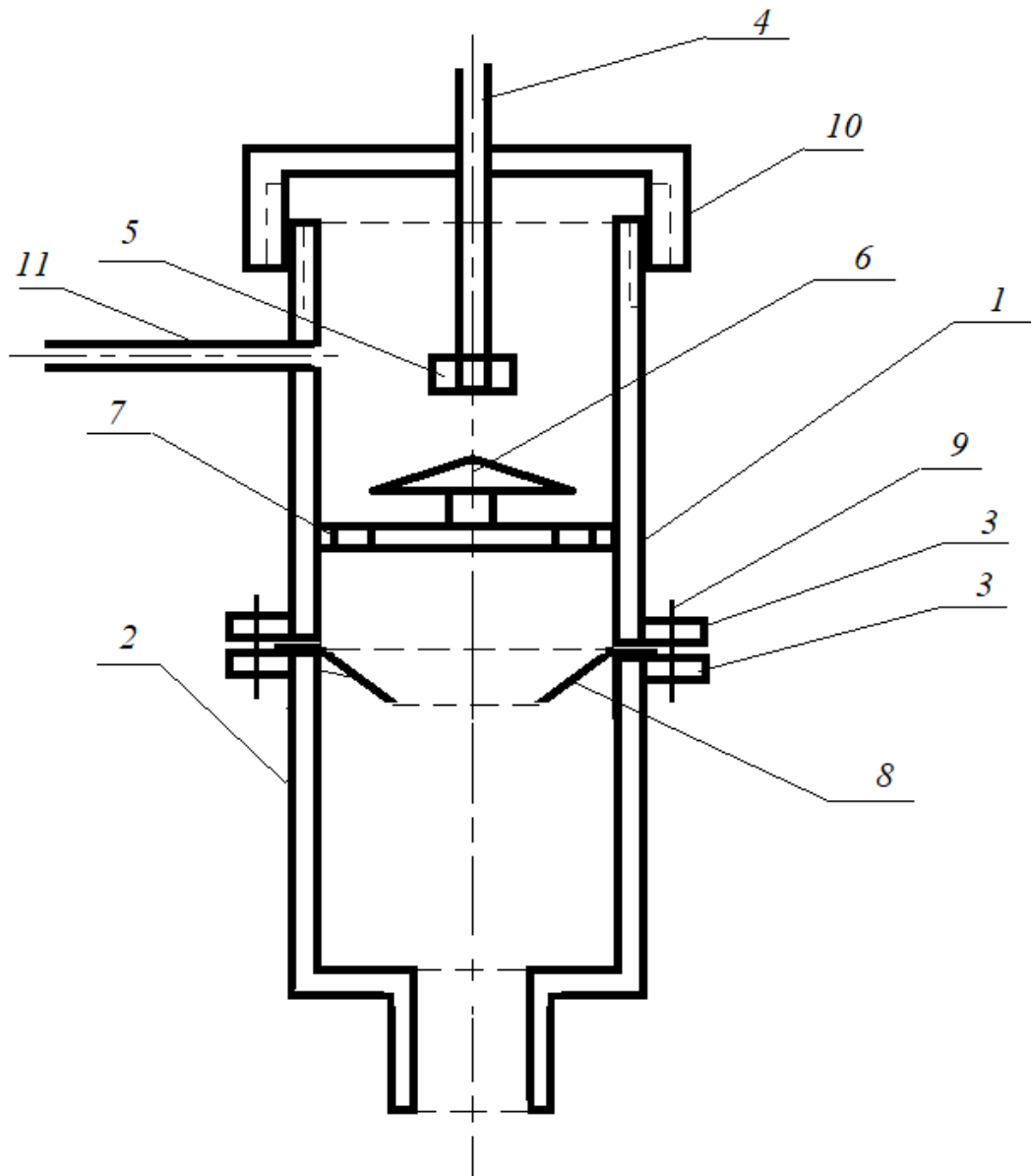


Рис. 2.8. Кавітаційний реактор переробки вуглеводневої сировини в КМП:
 1, 2 – верхня та нижня частини реактора; 3 – фланцеве з'єднання; 4 – вхідний патрубков лінії високого тиску; 5 – форсунка; 6 – конусоподібна перегородка; 7 – сітчаста решітка; 8 – дифузор; 9 – шпилька; 10 – кришка; 11 – штуцер

форсунка 5. Потік рідини, що дроселюється, спрямовується на конусоподібну перегородку 6. Призначення конусоподібної перегородки – створення другої хвилі кавітації. З перегородки 6 потік спрямовується на стінку реактора 1. Внаслідок цього потік рідини перетворюється на туманоподібну субстанцію, яка дуже добре перемішується з газовим потоком вуглеводневої сировини (якщо вуглеводнева сировина в умовах експерименту має газоподібний стан), що подається в реактор через шту-

цер 11. Утворена в такий спосіб реакційна суміш переміщується через сітчасту решітку 7 та потрапляє в середню частину реактора над дифузором 8. Призначення дифузора 8 – створити умови для конденсації рідкої фази. Рідкі та газоподібні продукти реакції відводяться з реактора через штуцер, який розташовано в нижній частині реактора 2 та спрямовуються на сепаратор.

Різьбове з'єднання кришки та вхідного патрубка лінії високого тиску дозволить здійснити переміщення форсунки 5 відносно конусоподібної перепони 6 з метою визначення оптимальної для процесу кавітації відстані [196, 205–208].

Запропонована конструкція кавітаційного реактора дозволяє сформуванню три зони кавітації. Перша зона кавітації формується на виході розчину перекису водню з форсунки. Друга хвиля кавітації формується на конусоподібній перепоні при відриві потоку від неї. Третя хвиля кавітації формується при ударі потоку розчину перекису водню об стінку реактора. Внаслідок цього впливу розчин перекису водню перетворюється на туманоподібну субстанцію, яка може бути добре змішана з ПГ або з ПБГ. У випадку, якщо вуглеводнева сировина є рідиною, вона подається разом з розчином перекису водню через форсунку 5 кавітаційного реактора. При цьому здійснюється майже ідеальне змішування навіть незмішуваних рідин, таких, наприклад, як вода та бензин.

2.4.3. Розробка технологічної схеми конверсії алканів в КМП, що працює за кавітаційним принципом. У роботі запропоновано експериментальну установку одержання метанолу з ~ 10,0 % конверсією ПГ (ПБГ) за повної відсутності побічних кисневмісних продуктів реакції у рідкій фазі, що робить розглянутий спосіб надзвичайно цікавим для подальшого дослідження. [192] Схему лабораторної установки наведено на рис. 2.9.

У випадку, якщо вуглеводнева сировина є газоподібною (наприклад, ПГ, ПБГ, ШМ, БГ), установка працює в такий спосіб. Вихідний газ відбирається з балону і через редуктор подається на лабораторну установку. Надлишковий тиск газу в мережі складає не більше 0,03 МПа. Вуглеводневий газ потрапляє в кавітаційний реактор через регулювальний вентиль 8 та ротаметр 7. Перекис водню заданої концентрації з ємності 1 насосом високого тиску 4 подається на форсунку

кавітаційного реактора 5. Форсунка та конусоподібна перепона утворюють кавітатор. В цій кавітаційній області відбуваються реакції, які описано в розділі 3. Суміш з реактора перетікає у збірник 9, який одночасно виконує функцію сепаратора. Враховуючи, що ступінь перетворення незначна, газ, що не прореагував, з ємності 9 може бути відправлений на рецикл.

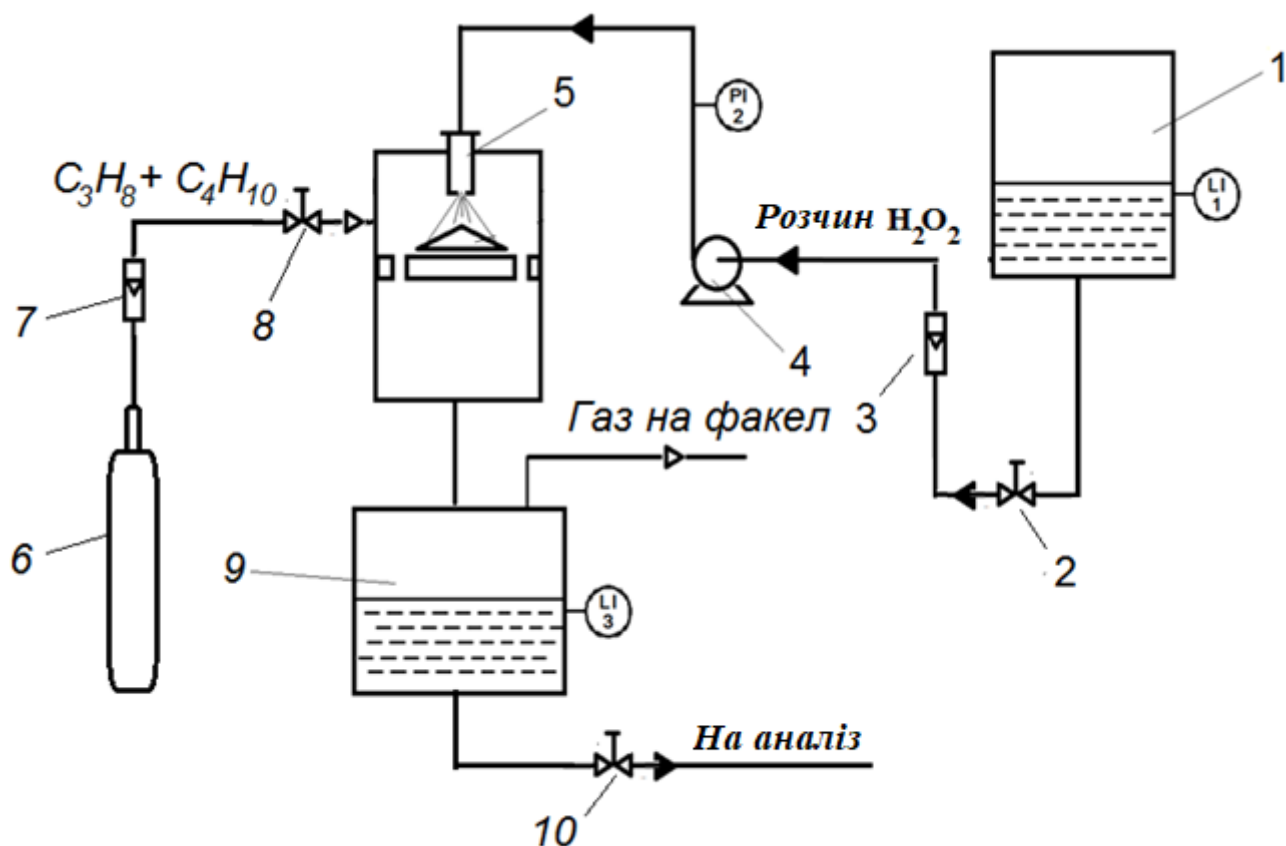


Рис. 2.9. Схема лабораторної установки переробки вуглеводневої сировини в КМП кавітаційним способом:

1 – ємність з розчином перекису водню, 2, 8, 10 – регулюючий вентиль, 3, 7 – ротаметр, 4 – насос високого тиску, 5 – кавітаційний реактор, 6 – балон з вуглеводневим газом, 9 – ємність для продуктів реакції.

Фото лабораторної установки, яка має продуктивність до 300 л/год., наведена на рис. 2.10. На рис. 2.10. а наведена фотографія кавітаційної установки – вигляд збоку, на рис. 2.10.б – вигляд з іншого боку та зверху, на рис. 2.10. в наведена фотографія реактора кавітаційної установки. Як видно з цих фотографій, установка,

що має продуктивність до 300 л розчину метанолу на годину, має дуже компактні розміри. Це, безумовно, є перевагою запропонованої технології.

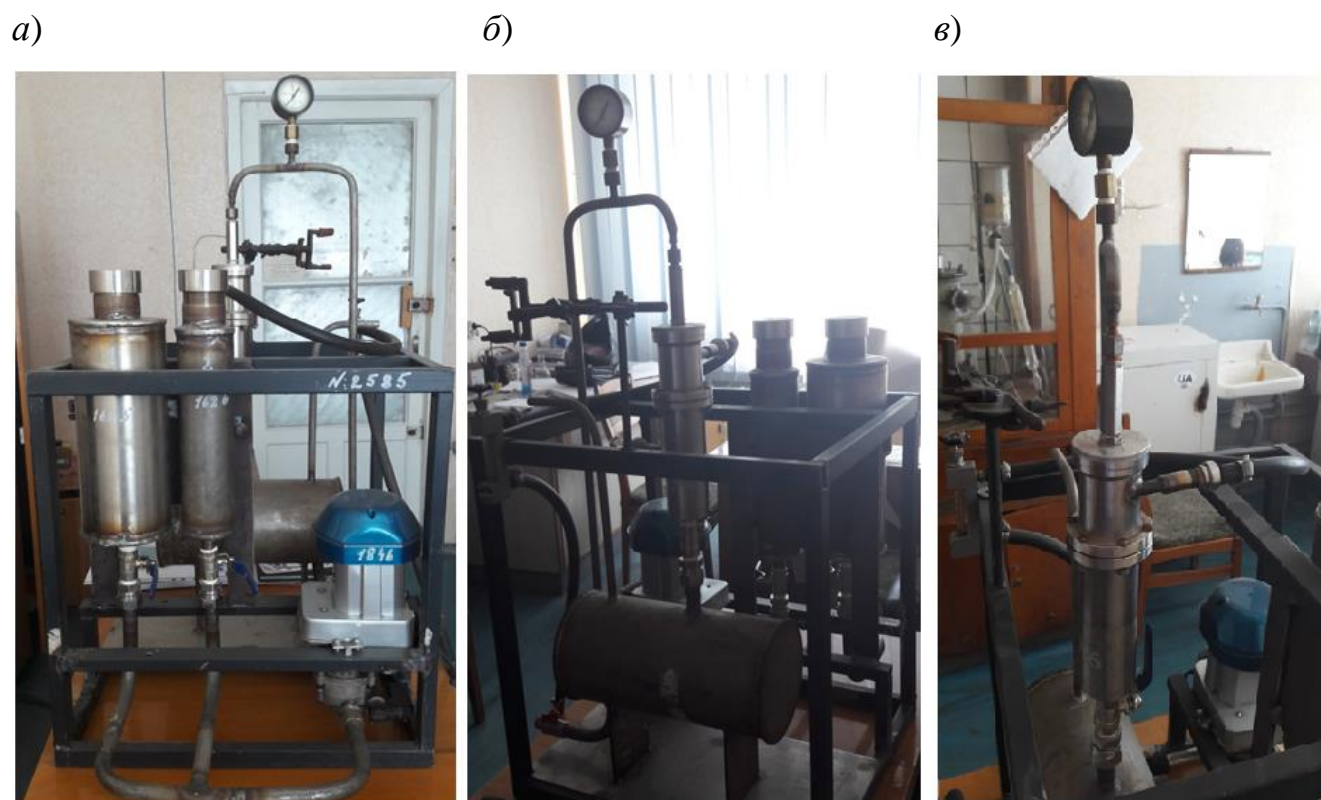


Рис. 2.10. Фотографія лабораторної кавітаційної установки конверсії вуглеводнів в КМП:

a – вигляд збоку, *б* – вигляд збоку і зверху; *в* – реактор кавітаційної установки

Ця технологічна схема може бути використана для переробки як газоподібних алканів $C_1 - C_4$, як це описано вище, так і рідких алканів $C_5 - C_{10}$. У разі, якщо вуглеводні мають рідкий стан, наприклад низькооктановий бензин, вентиль 8 кавітаційного реактора (рис. 2.9.) перекривається, а потік вуглеводню змішується з розчином перекису водню або в ємності 1 (рис. 2.9.), або подається безпосередньо на всас насоса 4 (рис. 2.9.). Оброблена в такий спосіб вуглеводнева сировина, спрямовується на розділення, де видаляється воднева фаза. У випадку, якщо ступінь перетворення вуглеводневої сировини недостатній, вона може бути повторно спрямована на вхід технологічної схеми. [208]

2.5. Методика оцінки розподілення інтенсивності УФ- випромінювання. [284]

При експериментальних дослідженнях в цілому ряді випадків дуже важливо знати яким чином розподілена енергія, яка випромінюється джерелами УФ- випромінювання, наприклад, ртутними лампами, в якому конкретному діапазоні або яким чином вона поглинається досліджуваної АГС. Для вирішення цієї задачі найбільш раціонально використовувати спектрофотометри. Однак, з огляду на дуже високу вартість такого аналітичного обладнання і невизначеністю у виборі інтервалу довжин хвиль, використання такого обладнання не завжди доцільно. Крім того, існують випадки, коли достатньо знати інтенсивність випромінювання не на одній якійсь довжині хвилі, а в деякому вузькому інтервалі.

В роботі розроблено методику визначення розподілення енергетичних параметрів джерела УФ- випромінювання в діапазоні 200–400 нм за допомогою фотоприймачів СУФ [265], на основі якої можна буде визначити коефіцієнт поглинання середовищами УФ випромінювання і розподіл енергії в спектрі джерел УФ- випромінювання.

Фотоприймачі СУФ-1, 2, 3, 4, 5 дозволяють визначити інтенсивність УФ випромінювання в діапазоні 200–400 нм. Перевагою даних фотоприймачів є простота експлуатації (немає необхідності використовувати світлофільтри), не чутливість до видимого світла, малі габарити, висока надійність, простота конструкції і низька вартість. До недоліків даних приладів слід віднести практично неможливе порівняння результатів вимірювання різними типами датчиків і визначення інтенсивності випромінювання в більш вузьких інтервалах. На рис. 2.11 показані спектральні характеристики фотоприймачів СУФ-1, 2, 3, 4, 5.

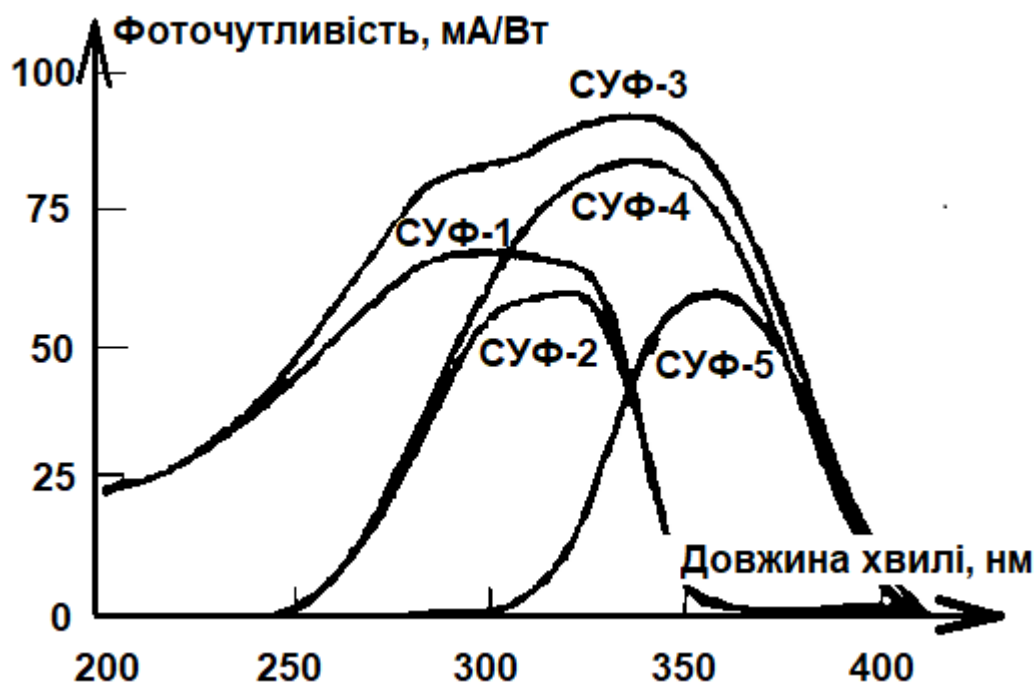


Рис. 2.11. Спектральні характеристики фотоприймачів СУФ

Аналізуючи спектральні характеристики датчиків, слід зазначити, що всі вони мають різний спектральний діапазон, при цьому їх характеристики частково перекриваються (крім датчика світлодіодів СУФ-3, який перекриває весь досліджуваний інтервал), однак, при цьому вони мають різну величину максимального сигналу, що робить неможливим пряме порівняння результатів вимірювань.

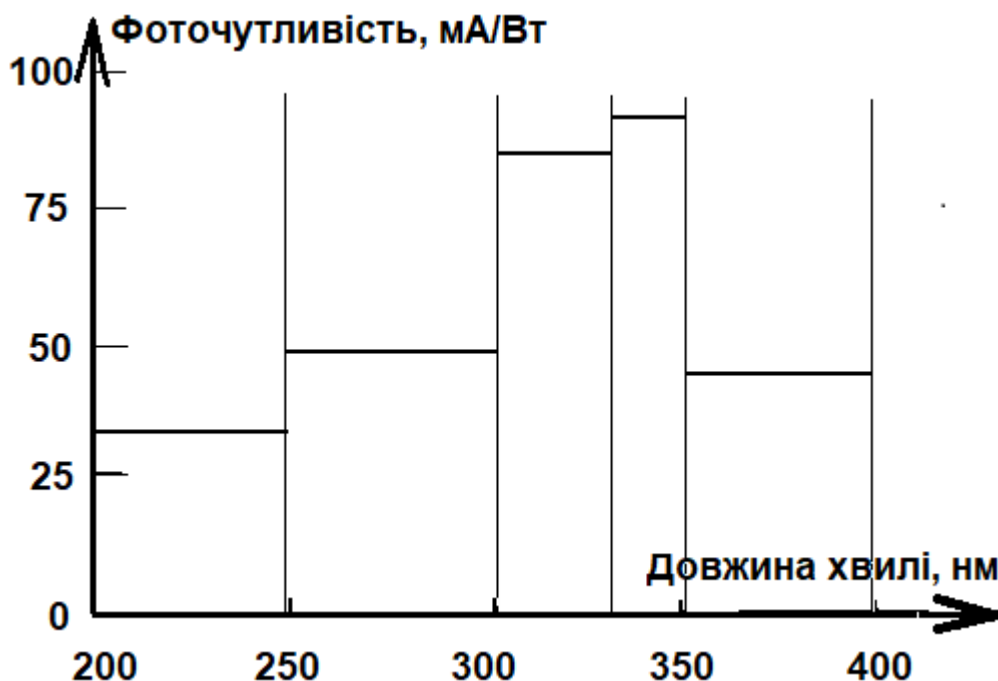


Рис. 2.12. Усереднена спектральна характеристика фотоприймача СУФ-3

У запропонованій методиці енергія, яку випромінює досліджуване джерело УФ випромінювання порівнюється з енергією «еталонного» джерела. При цьому необхідно зробити кілька припущень: по-перше, спектральні характеристики фотоприймачів отримані при опроміненні їх «еталонним» джерелом, а по-друге, «еталонний» джерело є неселективним джерелом, що має однакову інтенсивність випромінювання в досліджуваному діапазоні довжин хвиль 200–400 нм.

З огляду на особливості спектральних характеристик, досліджуваний діапазон запропоновано розбити на п'ять ділянок: 200–250 нм, 250–300 нм, 300–330 нм, 330–350 нм і 350–400 нм. При цьому необхідно прийняти, що енергія в кожному з цих діапазонів для досліджуваного джерела, також як і для «еталонного» джерела, розподілена рівномірно. Усереднена спектральна характеристика датчика СУФ-3 наведена на рис. 2.12. Виходячи з цього можна стверджувати, що відношення енергій «еталонного» джерела і досліджуваного джерела на першому інтервалі дорівнює X , на другому – Y , на третьому – Z , на четвертому – G , а на п'ятому – C , або ж, що досліджуваний джерело на першому інтервалі в X разів потужніше «еталонного», на другому – в Y раз, на третьому – Z раз, на четвертому – G раз, а на п'ятому – C раз. З урахуванням того, що покази приладу є ні що інше, як інтеграл спектральної характеристики по довжині хвилі (площа під кривою спектральної характеристики), що виражається у відсотках від характеристики «еталонного» джерела, то рівняння для першого датчика набуде вигляду:

$$P_1 = \frac{(S_{11}X + S_{12}Y + S_{13}Z)}{(S_{11} + S_{12} + S_{13})} 100\% , \quad (2.11)$$

де P_1 – покази першого датчика;

S_{11}, S_{12}, S_{13} – площі під спектральною характеристикою датчика СУФ-1 на першому, другому і третьому діапазонах для «еталонного» джерела відповідно;

X, Y, Z – порівняльні коефіцієнти досліджуваного і «еталонного» джерел.

Аналогічним чином отримаємо рівняння для датчиків СУФ-2, 3, 4, 5. В результаті чого отримаємо систему п'яти рівнянь з п'ятьма невідомими:

$$\begin{cases} P_1 = \frac{(S_{11}X + S_{12}Y + S_{13}Z)}{(S_{11} + S_{12} + S_{13})} 100\% \\ P_2 = \frac{(S_{22}Y + S_{23}Z)}{(S_{22} + S_{23})} 100\% \\ P_3 = \frac{(S_{31}X + S_{32}Y + S_{33}Z + S_{34}G + S_{35}C)}{(S_{31} + S_{32} + S_{33} + S_{34} + S_{35})} 100\%; \\ P_4 = \frac{(S_{42}Y + S_{43}Z + S_{44}G)}{(S_{42} + S_{43} + S_{44})} 100\% \\ P_5 = \frac{(S_{54}G + S_{55}C)}{(S_{54} + S_{55})} 100\% \end{cases} \quad (2.12)$$

де P_1, P_2, P_3, P_4 і P_5 – показники датчиків СУФ-1, 2, 3, 4, 5 відповідно;

S_{11}, S_{12}, S_{13} – площі під спектральної характеристикою датчика СУФ-1 на першому, другому і третьому діапазонах «еталонного» джерела відповідно;

S_{22}, S_{23} – площі під спектральної характеристикою датчика СУФ-2 на другому і третьому діапазонах «еталонного» джерела відповідно;

$S_{31}, S_{32}, S_{33}, S_{34}, S_{35}$ – площі під спектральної характеристикою датчика СУФ-3 на першому, другому, третьому, четвертому і п'ятому діапазонах «еталонного» джерела відповідно;

$S_{42}, S_{43}, S_{44}, S_{45}$ – площі під спектральної характеристикою датчика СУФ-4 на другому, третьому, четвертому і п'ятому діапазонах «еталонного» джерела відповідно;

S_{54}, S_{55} – площі під спектральної характеристикою датчика СУФ-5 на четвертому і п'ятому діапазонах «еталонного» джерела відповідно;

X, Y, Z, G, C – порівняльні коефіцієнти досліджуваного і «еталонного» джерел.

Значення площ S_{ji} можна визначити провівши апроксимацію відповідних залежностей і подальше інтегрування в межах досліджуваних інтервалів.

Вирішивши цю систему рівнянь (2.12) щодо параметрів X, Y, Z, G, C отримаємо коефіцієнти, які показують у скільки разів інтенсивність випромінювання на кожному з досліджуваних інтервалів більше (всі ці коефіцієнти менше 1) енергії «еталонного» джерела.

Наступним етапом визначимо розподіл випромінюваної енергії між досліджуваними діапазонами. Для цього визначимо енергію «еталонного» джерела в кожному з досліджуваних діапазонів і помножимо це значення на знайдений для кожного діапазону коефіцієнт, при цьому приймемо, що інтенсивність «еталонного» джерела на будь-якій довжині хвилі від 200 до 400 нм дорівнює 1 (умовної одиниці).

$$E_1 = X \int_{\lambda_1=200}^{\lambda_2=250} 1 d\lambda, \quad (2.13)$$

де E_1 – енергія досліджуваного джерела в першому діапазоні відносно «еталонного» джерела;

$\lambda_1 = 200$ і $\lambda_2 = 250$ – ліва і права межі першого інтервалу.

Аналогічним чином визначимо енергії на інших інтервалах відносно «еталонного» джерела:

$$E_2 = Y \int_{\lambda=250}^{\lambda=300} 1 d\lambda, \quad (2.14)$$

$$E_3 = Z \int_{\lambda=300}^{\lambda=330} 1 d\lambda, \quad (2.15)$$

$$E_4 = G \int_{\lambda=330}^{\lambda=350} 1 d\lambda, \quad (2.16)$$

$$E_5 = C \int_{\lambda=350}^{\lambda=400} 1 d\lambda, \quad (2.17)$$

На підставі рівнянь (2.13) – (2.17) можна визначити розподіл енергії, що випромінюється досліджуваним джерелом, d_i між досліджуваними діапазонами як відношення відносної енергії, що припадає на досліджуваний діапазон, до сумарної відносної енергії досліджуваного джерела УФ- випромінювання:

$$d_i = \frac{E_i}{(E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5)} 100\% . \quad (2.18)$$

Тобто для першого діапазону:

$$d_1 = \frac{E_1}{(E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5)} 100\% . \quad (2.19)$$

Для другого:

$$d_2 = \frac{E_2}{(E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5)} 100\% . \quad (2.20)$$

Для третього:

$$d_3 = \frac{E_3}{(E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5)} 100\% . \quad (2.21)$$

Для четвертого:

$$d_4 = \frac{E_4}{(E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5)} 100\% . \quad (2.22)$$

Для п'ятого:

$$d_5 = \frac{E_5}{(E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5)} 100 \% . \quad (2.23)$$

Для виключення помилки в обчисленнях необхідно провести перевірку, яка полягає в знаходженні сумарного значення, яке має дорівнювати 100 %.

Запропонована методика шляхом програмного перерахунку дозволить достатньо легко визначити розподіл випромінюваної енергії джерел УФ – випромінювання на п'яти ділянках в діапазоні 200–400 нм; виявити з серії однотипних джерел найбільш потужні або ж менш потужні в необхідному інтервалі (в одному з п'яти), а також може бути використана для визначення коефіцієнта поглинання при дослідженні газоподібних, рідких і парових середовищ.

2.6. Методика визначення коефіцієнта поглинання УФ- випромінювання реакційною сумішшю. [285]

При експериментальних дослідженнях дії УФ- випромінювання на хід фотохімічних реакцій синтезу і деструкції органічних сполук в газовій фазі виникла необхідність у визначенні коефіцієнта поглинання газових сумішей в лабораторних умовах.

В роботі розроблено методику визначення коефіцієнту поглинання УФ – випромінювання в діапазоні 200–400 нм за допомогою фотоприймачів СУФ [265, 284].

Для проведення досліджень впливу УФ- випромінювання на протікання процесів синтезу і деструкції вуглеводнів було створено лабораторну установку, яка схематично показана на рис. 2.13. Вона складається з джерела УФ- випромінювання 1 (використовувалася ртутна лампа ДРТ або ДРШ), вікон з кварцового скла 2 (використовувалося кварцове скло КУ 1) [286], реактора 3, фоточутливого елемента 4, вторинного приладу 5.

АГС подається в реактор, в якому вона опромінюється УФ- випромінюванням лампи, і виходить з реактора через вихідний фланець. Світловий потік, пройшов-

ши АГС, направляється на фотоприймач 4, сигнал з якого виводиться на вторинний прилад 5.

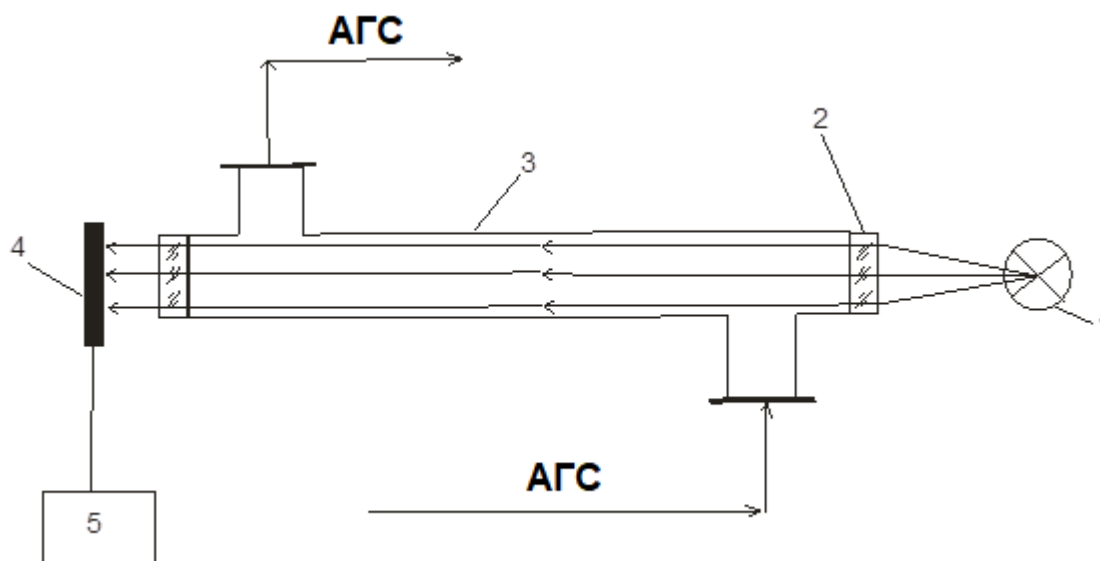


Рис. 2.13. Схема лабораторної установки:

1 – джерело УФ – випромінення; 2 – кварцове скло; 3 – реактор;
4 – фоточутливий елемент; 5 – мілівольтметр.

В якості порівняльної середовища використовується повітря. Реактор з повітрям нагрівається до робочої температури (близько 373 К). При цьому за допомогою датчиків СУФ-1, 2, 3, 4, 5 визначається значення інтенсивності випромінювання в робочих діапазонах датчиків. Далі, використовуючи методику, описану в [285], визначається розподіл інтенсивності випромінювання, що пройшло через реактор з повітрям від джерела 1 до приймача 4. В результаті виходить спектрограми, наприклад, така як показано на рис. 2.12. По даній спектрограмі визначається інтенсивність випромінювання E_1 в діапазоні 200–250 нм, E_2 в діапазоні 250–300 нм, E_3 в діапазоні 300–330 нм, E_4 в діапазоні 330–350 нм і E_5 в діапазоні 350–400 нм. З огляду на те що

$$d_i = \frac{E_i}{(E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5)}, \quad (2.24)$$

де E_i – інтенсивність світлового потоку, що відповідає i -му спектральному діапазону;

d_i – питома вага інтенсивності i -го спектрального діапазону;

$(E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5)$ – загальна інтенсивність світлового потоку в діапазоні 200–400 нм,

Інтенсивність, що відповідає кожному конкретному діапазону, визначається тиками виразами:

для першого діапазону:

$$E_1 = d_1(E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5); \quad (2.25)$$

для другого діапазону:

$$E_2 = d_2(E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5); \quad (2.26)$$

для третього діапазону:

$$E_3 = d_3(E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5); \quad (2.27)$$

для четвертого діапазону:

$$E_4 = d_4(E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5); \quad (2.28)$$

для п'ятого діапазону:

$$E_5 = d_5(E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5). \quad (2.29)$$

Далі аналогічним чином визначається спектрограма і розподілення інтенсивності випромінювання, яке пройшло через реактор з АГС E'_1 в діапазоні 200–250 нм, E'_2 в діапазоні 250–300 нм, E'_3 в діапазоні 300–330 нм, E'_4 в діапазоні 330–350 нм і E'_5 в діапазоні 350–400 нм. На кожному з цих діапазонів інтенсивність випромінювання буде ослаблена в k_i раз.

Тобто для світлового потоку, що пройшов через реактор з АГС, можна записати наступні рівняння:

для першого діапазону:

$$E'_1 = k_1 d_1 (E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5); \quad (2.30)$$

для другого діапазону:

$$E'_2 = k_2 d_2 (E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5); \quad (2.31)$$

для третього діапазону:

$$E'_3 = k_3 d_3 (E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5); \quad (2.32)$$

для четвертого діапазону:

$$E'_4 = k_4 d_4 (E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5); \quad (2.33)$$

для п'ятого діапазону:

$$E'_5 = k_5 d_5 (E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5). \quad (2.34)$$

Коефіцієнт поглинання АГС УФ- випромінювання k_i відносно повітря в одному з п'яти діапазонів інтервалу довжин хвиль 200–400 нм може бути знайдений

як відношення інтенсивності випромінювання, що пройшло через реактор з АГС, до інтенсивності випромінювання, що пройшло через реактор з повітрям:

$$\frac{E_i}{E'_i} = \frac{d_i(E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5)}{k_i d_i(E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5)} = \frac{1}{k_i} = K_i. \quad (2.35)$$

Спектр випромінювання ртутних ламп, які використовувалися в якості джерел УФ- радіації, є лінійчатим, і поглинання УФ- випромінювання АГС відбувається строго на певних довжинах хвиль. Тому можна отримати інформацію про кількість квантів енергії, поглинутої АГС на характерних для цієї речовини довжинах хвиль. Тобто визначити кількість збуджених молекул в реакційному об'ємі. Ця інформація в комплексі з результатами хроматографічного аналізу продуктів реакції є інформацією для моделювання процесу синтезу і деструкції вуглеводнів під дією УФ- випромінювання.

Висновки до розділу 2

Для дослідження фотоавтокatalітичної та кавітаційної конверсії алканів в КМП

запропоновано:

- конструкції реакційного апарата фотоавтокatalітичної конверсії алканів в КМП;
- конструкції реакційного апарата кавітаційної конверсії алканів в КМП;
- технологічні схеми лабораторної та напівпромислової установок фотоавтокatalітичної конверсії алканів в КМП;
- технологічну схему установки кавітаційної конверсії алканів в КМП;
- для технології фотоавтокatalітичної конверсії алканів в КМП обрано джерело випромінювання – ртутна лампа високого тиску ДРТ-100 для лабораторної установки і ДРТ-1000 для напівпромислової установки;
- матеріали елементів реакторів;
- хроматографічну методику визначення складу висхідної сировини та продуктів переробки;
- методику оцінки розподілення інтенсивності УФ- випромінення;
- методику визначення коефіцієнта поглинання УФ- випромінення АГС;

розраховано:

- основні конструктивні параметри реактора фотоавтокatalітичної конверсії алканів в КМП;
- основні конструктивні параметри реактора кавітаційної конверсії алканів в КМП.

та розроблено:

- лабораторну установку фотоавтокatalітичної конверсії алканів в КМП;
- напівпромислову установку фотоавтокatalітичної конверсії алканів в КМП;
- установку кавітаційної конверсії алканів в КМП.

Результати досліджень, які наведені в розділі 2 відображені в таких публікаціях:

1. Милоцкий В. В. Методика оценки распределения интенсивности УФ- излучения / В. В. Милоцкий, М. Г. Лория, А. Б. Целищев // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – 2006. – №2(12). – С. 243-246. (Особистий внесок – запропонував методику оцінки розподілення інтенсивності УФ- випромінення, приймав участь у розрахунках та в написанні статті).
2. Целищев А. Б. Методика определения коэффициента поглощения УФ- излучения / А. Б. Целищев, М. Г. Лория, В. В. Милоцкий // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – №1 (13). – 2007. – С.181–184. (Особистий внесок – запропонував методику оцінки визначення коефіцієнта поглинання УФ- випромінення, приймав участь у розрахунках та в написанні статті).
3. 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.
4. Целищев О. Б. Фотоавтокаталитична конверсія метану в метанол. Реактор для проведення процесу. / О. Б. Целищев // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 4. – С. 8 – 11.
5. Установка для проведения прямой конверсии метану в метанол фотоавтокаталитичным методом/ А. В. Філончук, О. Б. Целищев, М. Г. Лория, І. І. Захаров// Вісник СНУ. – 2010. – № 6 (148). – С. 23 – 26. (Особистий внесок – запропонував конструкцію реактора та технологічну схему, приймав участь у написанні статті).
6. Целищев О. Б. Вуглеводнева сировина. Мобільна установка для перероблення / О. Б. Целищев // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 5. – С. 11 – 14.
7. Установка для оптимізації параметрів фотоавтокаталитичного процесу прямої конверсії метану в метанол / А. В. Філончук, О. Б. Целищев, М. Г. Лория, І. І. Захаров // Вісник СНУ ім. В.Даля. – 2010. – № 7 (154). – Частина 2. – С. 80 – 85. (Особистий внесок – запропонував конструкцію реактора, приймав участь у розрахунках, в написанні статті).
8. Розробка системи моніторингу для лабораторної установки фотоавтокаталитичної конверсії метану в метанол / Д. Д. Шаповалов, М. І. Усов, М. Г. Лория,

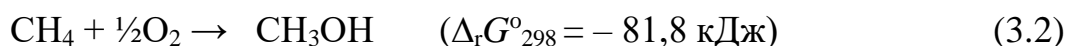
- О. Б. Целіщев // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2014. – №10 (217). – С. 147 – 151. (Особистий внесок – розробив установку, провів аналіз лабораторної установки як об'єкту контролю, прийняв участь в розробці системи контролю, в написанні статті).
9. Пат. 4102 Україна МКВ В01J12/00, С07С5/02, С07С6/00. Установка для переробки вуглеводневої сировини / В. В. Мілоцький, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія. – Заявл. 30.12.03; Опубл. 17.01.2005. Бюл. 1. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці установки, в написанні патенту).
10. Пат. 104811 Україна F15D 1/00 Гідродинамічний кавітаційний реактор / В. О. Носач, М. В. Кошовець, О. Б. Целіщев [та ін.] – Заявл. 25. 06. 10; Опубл. 25.02.2011. Бюл. 4. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці конструкції реактора, в написанні патенту).
11. Пат. 105427 Україна С10G2/00 Установка для переробки вуглеводневої сировини / О. Б. Целіщев, 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. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці установки, в написанні патенту).
12. Целіщев О. Б. Визначення розподілу енергії ультрафіолетового випромінювання в спектральному діапазоні 200–400 нм / О. Б. Целіщев, 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.

РОЗДІЛ 3

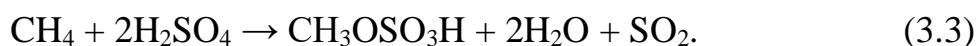
ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕТВОРЕННЯ *n*- АЛКАНІВ В КОМПОНЕНТИ ДЛЯ МОТОРНИХ ПАЛИВ

3.1. Передумови до роботи

Як показано в розділі 1, у «м'яких» умовах всі алкані, в тому числі і метан, як правило, є хімічно інертним реагентом [103, 104]. Тим не менше, «багато практично цікавих низькотемпературних реакцій алканів термодинамічно сприятливі ($\Delta_r G^{\circ}_{298} < 0$) і, отже, принципово можуть бути здійснені, якщо підібрати необхідні каталітичні системи та умови» [104]. Потенційно можливими процесами такого перетворення алканів (метану) в кисневмісні сполуки, наприклад в метанол, названі такі дві реакції [103]:



Аналізуючи сучасні літературні дані (див. роботу [105] і посилання до неї), можна констатувати, що саме в цих двох напрямках і ведуться інтенсивні наукові та технологічні дослідження. Так нещодавно з'явилося повідомлення [106] про розробку методу каталітичної конверсії метану в метанол (423–493 К; 3,4 МПа) в присутності концентрованої сірчаної кислоти та хлоридів платини, розчинених у іонних рідинах. При цьому активація метану реалізується через формування метилсульфату: [106]



Що стосується другого напрямку за участю O_2 , то воно знаходить рішення в газопарофазній системі. [107, 108]

Надійно встановлено [103], що лімітуючою стадією активації метану є дисоціація насиченою зв'язку C–H, а енергія активації при розриві C–H зв'язку метану становить істотну величину для різних активаторів і сенсibilізаторів. Так, для реакції активації метану молекулярним киснем енергетичний бар'єр становить ~ 230 кДж/моль. [107]



Також, в роботі [107] експериментально та квантово-хімічними розрахунками показано, що присутність діоксиду нітрогену в повітряному середовищі істотно прискорює активацію метану. Надалі було продемонстровано, що NO_x є хорошим каталізатором для газофазного процесу окислення метану, який при знижених температурах призводить до утворення формальдегіду і метанолу [209–210].

З іншого боку, добре відомо, що стік метану у верхніх шарах атмосфери Землі реалізується через взаємодію з гідроксильним радикалом [211]:



На основі цих уявлень у роботі [83] реалізована фотохімічна конверсія метану в метанол в парах води при температурі $\sim 373K$ і атмосферному тиску. Джерелом гідроксильних радикалів є процес фотохімічного розкладання води:



Продуктами реакції в «м'яких» умовах є метанол та водень, а в загальному вигляді *термодинамічний заборонений процес* описується рівнянням (3.7)



Важливо зазначити, що оцінена енергія активації метану гідроксильним радикалом складає ~ 23 кДж/моль [83], що на порядок менше енергії активації метану молекулярним киснем [107]. Аналізуючи експериментальні та квантово-хімічні результати за реакціями активації алканів [113], можна зробити висновок, що активація метану гідроксильним радикалом найбільш ефективна, так як характеризується дуже низькою енергією активації E_a . Найбільш точне експериментальне значення складає всього $E_a=15,1$ кДж/моль [113].

Таким чином, з хіміко-технологічної точки зору для ефективного протікання процесу активації метану необхідне стійке джерело гідроксильних радикалів. Саме через цю проблему запропонована 20 років тому [83] фотохімічна конверсія метану в метанол успішного продовження не отримала. Це пов'язано з тим, що генерація гідроксильних радикалів при фотолізі парів води вимагає дуже жорсткого УФ-випромінювання ($\lambda < 250$ нм). Так як кварцове скло «прозоре» для УФ-випромінювання починаючи з $\lambda \approx 250$ нм, автори [83] помістили джерело випромінювання всередину реактора, що з технологічної точки зору практично є неприйнятним. Щоб винести джерело УФ-випромінювання з реактора треба знайти спосіб генерації гідроксильних радикалів при фотолізі води більш «м'яким» УФ-випромінюванням з $\lambda > 250$ нм. Як зазначається в роботі [82], саме цій проблемі і були присвячені дослідження з фотохімічної конверсії метану в метанол в останні 20 років. Автори [82] сподіваються, що розробка нових напівпровідникових фотокаталізаторів дозволить проводити процес конверсії метану в метанол при опроміненні у видимій області замість УФ.

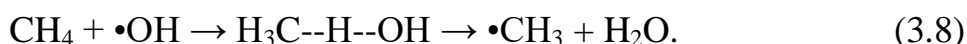
3.2. Квантово-хімічне моделювання реакцій активації метану.

У розділі 1 показано, що ефективним активатором молекули алкану є радикал $\bullet\text{OH}$, радикал $\bullet\text{H}$, і молекула NO_2 у збудженому стані.

Розглянемо термодинаміку активації молекули алкану на прикладі метану кожним з цих активаторів. Всі квантово-хімічні розрахунки проводилися методом молекулярних орбіталей (МО) в теорії функціоналу щільності (DFT) з обмінно-

кореляційним функціоналом B3LYP [212, 213] в базисі 6-311++G(3df,3pd) за допомогою комплексу програм Gaussian 92/DFT. [214]

3.2.1. Квантово-хімічне моделювання реакції активації метану гідроксильним радикалом. Результати квантово-хімічного розрахунку основних величин для реакції активації метану гідроксильним радикалом наведені в таблиці 3.1. [84]



Таблиця 3.1.

Результати квантово-хімічного розрахунку повної енергії E_{total} , енергії нульових коливань E_0 і абсолютної ентропії S°_{298} для основного стану молекул і перехідного стану (ПС), а також термодинамічних величин $\Delta_r G^{\circ}_{298}$, $\Delta_r H^{\circ}_{298}$ і $\Delta_r S^{\circ}_{298}$ для реакції (3.8)

Молекулярна система (електронний стан)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)			Експериментальне значення ^б	
	Повна енергія E_{total} (ат. од.)	Енергія нульових коливань E_0 (кДж/моль) ^а	S°_{298} Дж/ моль·К	S°_{298} Дж/(моль·К)	$\Delta_r H^{\circ}_{298}$ кДж/моль
CH ₄ (¹ A ₁)	-40,537394	117,0 (0)	197,5	186,4	-74,60
+ OH (3Π)	-75,766245	22,2 (0)	178,2	183,7	+38,99
↓ ПС (3A')	-116,300514	133,6 (1)	258,2	-	-
Рис. 3.1	ΔE _a =8,2	iω=817 см ⁻¹			
↓	кДж/моль				
CH ₃ (3A'' ₂)	-39,858357	78,0 (0)	194,3	194,2	+145,7
+ H ₂ O (¹ A ₁)	-76,464512	55,9 (0)	188,6	188,8	-241,8
-----	-----		-----	-----	-----
Δ _r G ^o ₂₉₈ = -52,0 кДж	Δ _r H ^o ₂₉₈ = -49,8 кДж ^в		Δ _r S ^o ₂₉₈ = +7,2 Дж/К	Δ _r S ^o ₂₉₈ = +12,9 Дж/К	Δ _r H ^o ₂₉₈ = -60,5 кДж

^а) У дужках наведена кількість уявних частот в коливальному спектрі молекул. Відсутність уявних частот характеризує молекулярну структуру як стабільну (стаціонарну). Наявність однієї уявної частоти характеризує структуру ПС.

^б) Експериментальні значення термодинамічних параметрів взяті з бази даних: [http://webbook.nist.gov/chemistry].

^в) Тепло реакції Δ_rH розрахована в наближенні: Δ_rH = Δ_rE_{total} + Δ_rE₀. Використовувані співвідношення енергетичних одиниць: 1 ат.од. = 627,544 ккал; 1 ккал = 4,184 кДж.

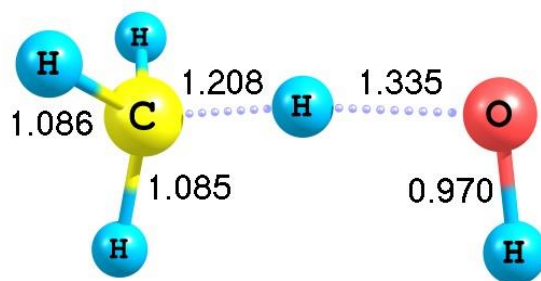


Рис. 3.1. Оптимізовані структури перехідних станів (ПС) реакції активації метану гідроксильним радикалом. Довжини зв'язків наведено у Å.

Як випливає з результатів розрахунків, квантово-хімічний метод DFT добре відтворює експериментальні дані для термодинамічних параметрів та енергетики досліджуваних реакцій: $\Delta_r G^{\circ}_{298}$, $\Delta_r H^{\circ}_{298}$ і $\Delta_r S^{\circ}_{298}$. Розрахована енергія активації метану гідроксильним радикалом $E_a = 8,2$ кДж/моль добре відповідає експериментальному значенню $E_a = 15,1$ кДж/моль [113] та відображає добре відому методичну похибку методу DFT за недооцінки енергетичних бар'єрів реакцій. [215]

3.2.2. Квантово-хімічний розрахунок реакції активації метану водневим радикалом. Як було показано вище, при фотолізі води одним із продуктів є водневий радикал $\bullet\text{H}$. Цей радикал також у спроможний активувати молекулу метану. Активація відбувається за реакцією:

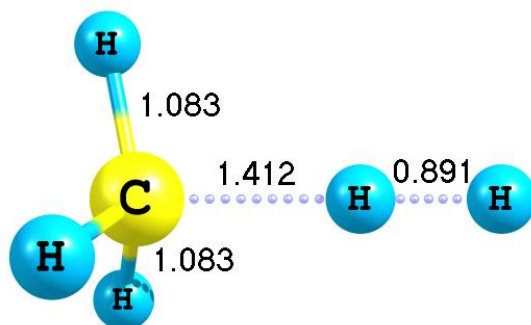


Рис. 3.2. Оптимізовані структури перехідних станів (ПС) реакцій активації метану водневим радикалом. Довжини зв'язків наведено у Å.

Результати квантово-хімічного розрахунку основних величин цієї реакції наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2.

Результати квантово-хімічного розрахунку повної енергії E_{total} , енергії нульових коливань E_0 та абсолютної ентропії S°_{298} для основного стану молекул і перехідного стану (ПС), а також термодинамічних величин $\Delta_r G^{\circ}_{298}$, $\Delta_r H^{\circ}_{298}$ і $\Delta_r S^{\circ}_{298}$ для реакції (3.9)

Молекулярна система (електронний стан)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)			Експериментальні значення	
	Повна енергія E_{total} (ат. од.)	Енергія нульових коливань E_0 (кДж/моль)	S°_{298} Дж/ моль·К	S°_{298}	$\Delta_r H^{\circ}_{298}$
				Дж/(моль·К)	кДж/моль
CH ₄ (¹ A ₁)	-40,537394	117,0 (0)	197,5	186,4	-74,60
+ H (3S)	-0,502257	-	114,6	114,6	+218,0
↓ ПС (3A')	-41,024411	111,5 (1)	227,1	-	-
Рис. 3.2.	$\Delta E_a=40,0$	$i\omega=1124 \text{ cm}^{-1}$			
↓	кДж/моль				
CH ₃ (3A'' ₂)	-39,858357	78,0 (0)	194,3	194,2	+145,7
+ H ₂ (¹ Σ_g)	-1,180034	26,4 (0)	130,25	130,5	0,0
-----	-----		-----	-----	-----
$\Delta_r G^{\circ}_{298} =$ -13,0 кДж	$\Delta_r H^{\circ}_{298} =$ -9,3 кДж		$\Delta_r S^{\circ}_{298} =$ +12,4 Дж/К	$\Delta_r S^{\circ}_{298} =$ +23,7 Дж/К	$\Delta_r H^{\circ}_{298} =$ +2,3 кДж

Зазначимо, що розрахована енергія активації метану водневим радикалом $E_a = 40,0$ кДж/моль (3.9) істотно вище, ніж при активації гідроксильним радикалом. Це підтверджує вищесказане, що активація метану гідроксильним радикалом є найбільш ефективною і відповідає реальному стоку метану у верхніх шарах атмосфери Землі за наявності УФ- випромінювання. [211]

Відомо, що для реакції активації метану молекулярним киснем енергетичний бар'єр становить ~ 230 кДж/моль [107].



Аналізуючи результати наведених досліджень, важливо відзначити, що оцінена енергія активації метану гідроксильним радикалом становить ~ 23 кДж/моль [83], що на порядок менше енергії активації метану молекулярним киснем [98]. Аналізуючи експериментальні та квантово-хімічні результати за реакцією активації алканів [113], можна зробити висновок, що активація метану гідроксильним радикалом найбільш ефективна, оскільки характеризується дуже низькою енергією активації E_a . Найбільш точне експериментальне значення становить всього $E_a = 15,1$ кДж/моль [113].

3.3. Спіловер ОН- радикала в газовій фазі з водною парою.

Добре відомо, що ОН- радикали із-за своєї високої реакційної здатності і короткого часу життя можуть реагувати тільки з реагентами найближчого оточення в реакційному середовищі. Наявність у газовій фазі пари води може сприяти перенесенню ОН- радикалів по всьому реакційному об'єму:



Механізм такого «перетікання» радикала в реакційному об'ємі характеризується як спіловер ОН- радикала в газовій фазі з парами води. [216] Термін спіловер вперше запропоновано М. Бударом [217] для процесу переносу (дифузії) адсорбованого водню з поверхні каталізатора. Посередником перенесення Н- атомів можуть слугувати транспортні містки або фази. Встановлено, що такими містками може бути вода і ОН- групи на підкладці-носії каталізатора [218]. Крім поверхневого механізму спіловеру водню, є припущення і про газофазні шляхи реалізації спіловеру водню. У цьому випадку водень переноситься не безпосередньо, а у вигляді інших частинок – ОН або H_2O . [218]

Енергія активації процесу (3.11) має дуже мале значення ($E_a = 14,7$ кДж), що вказує на реальну можливість перенесення ОН- радикалів по реакційному об'єму в газовій фазі. Рушійною силою такого процесу є ентропійний фактор дисоціації енергії і речовини в просторі, як, наприклад, вирівнювання температур і концентрації в системі.

3.4. Квантово-хімічні дослідження механізму фотохімічної конверсії метану в метанол

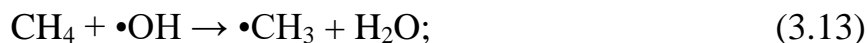
Активація метану гідроксильним радикалом з подальшою реакцією метильного радикала з водою покладена в основу способу фотохімічної конверсії. [120]

Згідно з [120], механізм утворення метанолу включає кілька стадій (в дужках наведено експериментальні значення енергії Гіббса реакцій в газовій фазі):

(i) перший етап включає фотодисоціацію молекул води з генерацією радикалів $\bullet\text{H}$ та $\bullet\text{OH}$ (3.12);



(ii) другим етапом процесу є активація метану через його взаємодію з $\bullet\text{OH}$ і $\bullet\text{H}$ радикалами: (3.13), (3.14)



(iii) потім метильний радикал реагує з молекулою води з утворенням метанолу.

Третю стадію конверсії метану в метанол автори [120] навели через взаємодію метильного радикала з молекулою води як радикальну:



В роботі [84] проведено детальне дослідження процесу фотохімічної конверсії метану в тому вигляді, як він був представлений авторами. Це припущення є явно неприродним, оскільки експериментальне значення енергії Гіббса реакції (3.15) характеризується суттєво позитивною величиною $\Delta_r G^\circ_{298} = +121,6 \text{ кДж}$ і реакція є термодинамічно забороненою.

Розраховані в роботі активаційні та термодинамічні характеристики реакції (3.15) наведені в табл. 3.3.

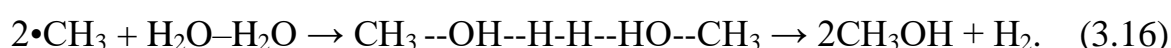
Теоретичне значення енергії Гіббса реакції становить $\Delta_r G^{\circ}_{298} = +130,5$ кДж, що добре відповідає експериментальному значенню $\Delta_r G^{\circ}_{298} = +121,6$ кДж. Оптимізована структура перехідного стану (ПС) реакції взаємодії метильного радикала з молекулою води наведена на рис. 3.6. Розрахований енергетичний бар'єр $E_a = 182,4$ кДж/моль вказує на дуже високу енергію активації реакції (3.15) утворення метанолу.

Таблиця 3.2.

Результати квантово-хімічного розрахунку повної енергії E_{total} , енергії нульових коливань E_0 та абсолютної ентропії S°_{298} для основного стану молекул і перехідного стану (ПС), а також термодинамічних величин $\Delta_r G^{\circ}_{298}$, $\Delta_r H^{\circ}_{298}$ і $\Delta_r S^{\circ}_{298}$ для реакції (3.15)

Молекулярна система (електронний стан)	ВЗLYP/6-311++G(3df,3pd)			Експериментальні значення	
	Повна енергія E_{total} (ат. од.)	Енергія нульових коливань E_0 (кДж/моль)	S°_{298} Дж/моль·К	S°_{298} Дж/(моль·К)	$\Delta_r H^{\circ}_{298}$ кДж/моль
$\bullet\text{CH}_3$ ($3A''_2$)	-39,858357	78,0 (0)	194,3	194,2	145,7
+ H_2O ($1A_1$)	-76,464512	55,9 (0)	188,6	188,8	-241,8
↓ ПС ($1A$) Рис. 3.3.6	-234,542282	278,7 (1) $i\omega=735 \text{ cm}^{-1}$	414,1	-	-
↓ CH_3OH ($1A'$)	-115,77432	134,1 (0)	238,7	239,9	-201,0
+ $\bullet\text{H}$ (3S)	-0,502257	-	114,6	114,6	+218,0
----- $\Delta_r G^{\circ}_{298} = +130,5$ кДж	----- $\Delta_r H^{\circ}_{298} = +121,7$ кДж		----- $\Delta_r S^{\circ}_{298} = -29,6$ Дж/К	----- $\Delta_r S^{\circ}_{298} = -28,5$ Дж/К	----- $\Delta_r H^{\circ}_{298} = +113,1$ кДж

У зв'язку з цими високоенергетичними характеристиками реакції (3.15), третю стадію фотохімічної конверсії метану в метанол слід наводити як сполучення двох реакцій (3.15), тобто як тримолекулярну реакцію (3.16):



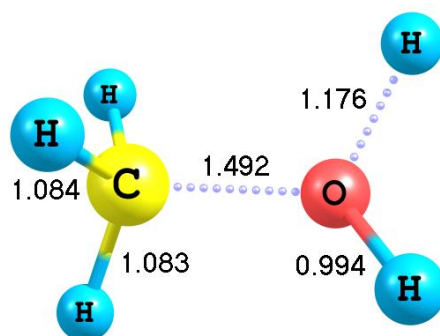
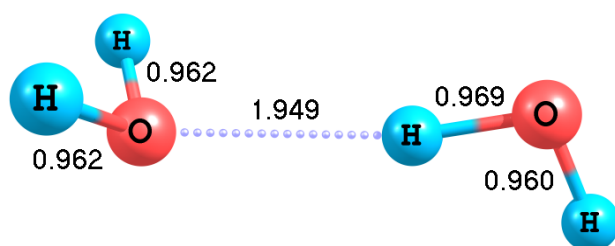


Рис. 3.3. Оптимізована структура перехідного стану (ПС) реакції (3.15).
Довжини зв'язків наведені в Å.

а)



б)

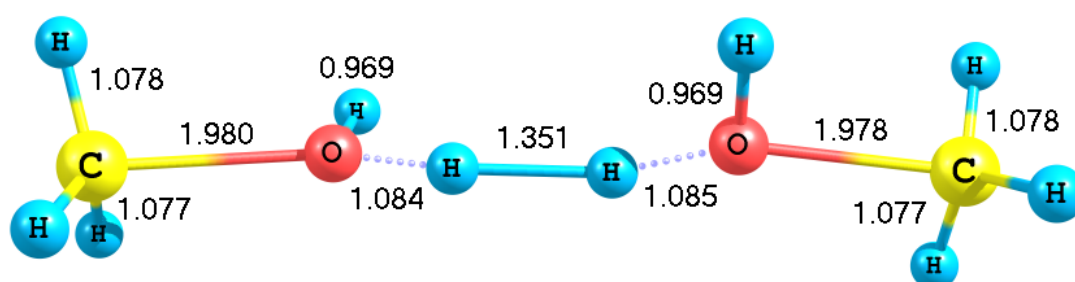


Рис. 3.4. Оптимізовані структури (Довжини зв'язків наведені в Å):
a – молекулярного димера води ($\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$);
б – перехідного стану (ПС) реакції (3.16)

Характерною особливістю цієї реакції є взаємодія двох метильних радикалів з димером води, що дозволяє розщеплення молекул води компенсувати утворенням молекулярного водню і подолати термодинамічну заборону.

Як впливає з табл. 3.4, реакція (3.16) є термодинамічно дозволеною для самовільного протікання.

Таблиця 3.4.

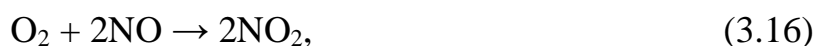
Результати квантово-хімічного розрахунку повної енергії E_{total} , енергії нульових коливань E_0 та абсолютної ентропії S°_{298} для основного стану молекул і перехідного стану (ПС), а також термодинамічних величин $\Delta_r G^{\circ}_{298}$, $\Delta_r H^{\circ}_{298}$ і $\Delta_r S^{\circ}_{298}$ для реакції (3.16)

Молекулярна система (електронний стан)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)			Експериментальні значення	
	Повна енергія E_{total} (ат. од.)	Енергія нульових коливань E_0 (кДж/моль)	S°_{298} Дж/ моль·К	S°_{298}	$\Delta_r H^{\circ}_{298}$
				Дж/(моль·К)	кДж/моль
2•CH ₃ (3A'' ₂)	2•(-39,85836)	2•78,0 (0)	2•194,3	2•194,2	2•145,7
+ H ₂ O–H ₂ O (1A')	-152,936710	121,0 (0)	290,7	2•188,8	2•(-241,8)
↓ ПС (1A)	-234,542282	278,7 (1)	414,1	-	-
Рис. 3.4, б	$\Delta E_a=145,9$	$i\omega=735 \text{ cm}^{-1}$			
↓ 2 CH ₃ OH (1A')	2 (-115,77432)	2 (134,1) (0)	2 (338,7)	2 (339,9)	2 (-201,0)
+ H ₂ (1Σ _g)	-1,180034	26,4 (0)	130,25	130,5	0,0
-----	-----		-----	-----	-----
$\Delta_r G^{\circ}_{298} =$ -158,7 кДж	$\Delta_r H^{\circ}_{298} =$ -180,0 кДж		$\Delta_r S^{\circ}_{298} =$ -71,4 Дж/К	$\Delta_r S^{\circ}_{298} =$ -155,7 Дж/К	$\Delta_r H^{\circ}_{298} =$ -209,8 кДж

Квантово-хімічний розрахунок дає значення енергії Гіббса реакції $\Delta_r G^{\circ}_{298} = -158,7$ кДж, яке добре співпадає з експериментальною величиною $\Delta_r G^{\circ}_{298} = -163,4$ кДж. Оптимізована структура перехідного стану (ПС) реакції взаємодії метильних радикалів з димером води наведена на рис.3.4. Розрахована енергія активації реакції (3.16) істотно менше, ніж для реакції (3.15). Її значення становить $E_a = 145,9$ кДж/моль метанолу. Порівнюючи розраховані значення енергій активації другий ($E_a \sim 8\text{--}40$ кДж/моль) і третьої ($E_a \sim 146\text{--}182$ кДж/моль) стадії фотохімічної конверсії метану в метанол, можна впевнено сказати, що лімітуючою

стадією процесу є взаємодія метильного радикала з молекулою води, так як вимагає високо-активаційного хімічного механізму «розщеплення» молекули води.

Слід зазначити, що експериментальні кінетичні характеристики фотохімічної конверсії метану [120] також можна інтерпретувати як процес з лімітуючою три-молекулярною реакцією. По-перше, при дуже низькій енергії активації, що спостерігається, ~ 23 кДж/моль, швидкість процесу невисока, оскільки характерний час експерименту ~ 3 години [120]. По-друге, температурний коефіцієнт швидкості реакції конверсії при $T > 373$ К стає менше одиниці, тобто швидкість сповільнюється з підвищенням температури. Все це добре нагадує кінетичні характеристики класичної тримолекулярної реакції окислення NO: [219]



яка з «нульовою» енергією активації є найбільш повільною стадією у промисловому процесі та обмежує продуктивність виробництва нітратної кислоти [220].

Таким чином, підводячи підсумки квантово-хімічного аналізу механізму фотохімічної конверсії метану в метанол, можна відзначити, що в ході процесу утворення метанолу двічі реалізується «розщеплення» молекули води на гідроксильний радикал і водень: на першому етапі фотолітичне – за допомогою УФ- опромінення, а потім хімічне – через взаємодію з метильним радикалом. Причому, хімічне «розщеплення» є лімітуючою стадією і йому можуть сприяти різні пов'язані процеси або реагенти, що є гарним акцептором атомарного водню.

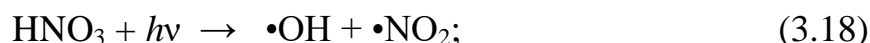
3.5. Квантово-хімічне моделювання процесу фотоавтокаталітичного окислення метану в метанол.

В даній роботі в якості джерела гідроксильних радикалів для активації метану запропоновано процес фотолізу пари нітратної кислоти, що дозволяє проводити генерацію гідроксил-радикалів: $\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \bullet\text{OH} + \bullet\text{NO}_2$ при більш «м'якому» УФ- випромінюванні [221, 222]: ($250 \text{ нм} < \lambda < 335 \text{ нм}$). Поряд з автокаталітичними властивостями $\bullet\text{NO}_2$ в реакції окислення метану це дозволяє реалізувати *термодинамічно дозволений процес* утворення метанолу згідно з реакцією (3.17):

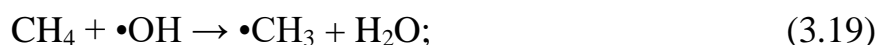


Квантово-хімічними розрахунками обґрунтовано автокаталітичний механізм утворення метанолу, який включає декілька стадій:

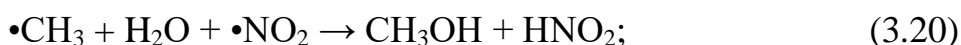
i) фотодисоціацію пари нітратної кислоти з генерацією радикалів $\bullet\text{OH}$ і $\bullet\text{NO}_2$:



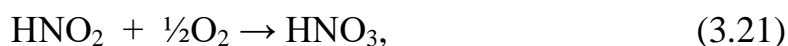
ii) активацію метану OH - радикалом з утворенням метильного радикала:



iii) реакцію взаємодії метильного радикала з водою при каталітичному впливі NO_2 :



iv) реакцію окислення нітритної кислоти в нітратну:



яка завершує автокаталітичний цикл конверсії метану в метанол.

В роботах [107, 108] показано, що дуже хорошим акцептором атомарного водню є діоксид нітрогену NO_2 , який при високих температурах $T > 700 \text{ К}$ може ефективно активувати навіть метан (див. рис. 1 в роботі [110]):



Спираючись на ці експериментальні результати, можна припустити, що лімітуючу стадію взаємодії метильного радикала з молекулою води в процесі фотохі-

мічної конверсії метану можна суттєво прискорити через каталітичну участь діоксиду нітрогену NO_2 в реакційному середовищі.

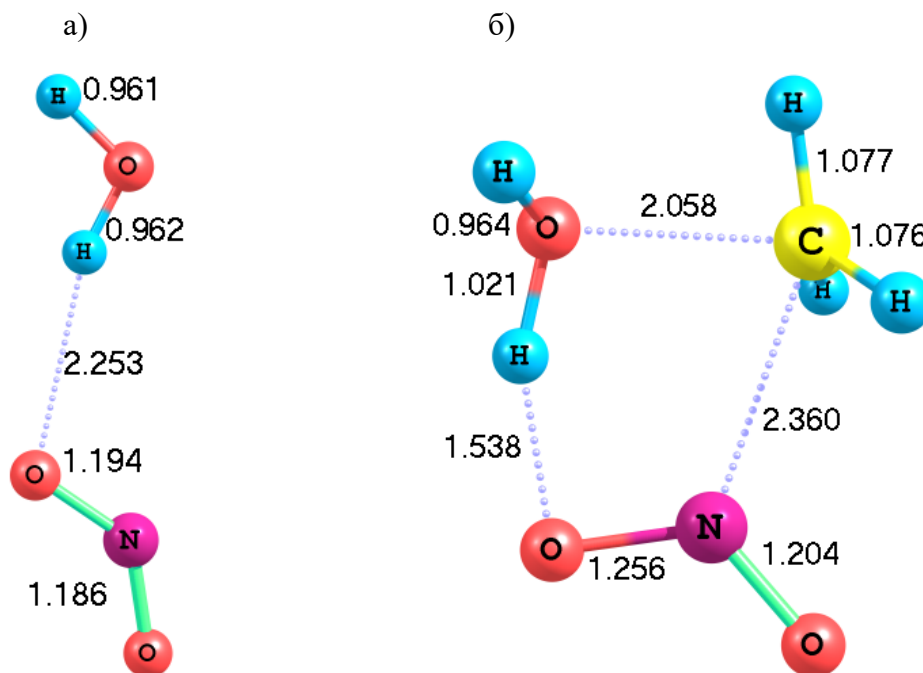


Рис. 3.5. Оптимізовані структури:

a – молекулярного аддукту ($\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2$);

б – перехідного стану (ПС) реакції (3.20)

Довжини зв'язків наведені в Å.

В табл. 3.5 наведені результати квантово-хімічного DFT розрахунку 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 реакції (3.23) становить $\Delta_r G^\circ_{298} = -163,3$ кДж, яке добре відповідає експериментальному значенню $-\Delta_r G^\circ_{298} = -175,9$ кДж. Розрахунок енергетики реакції (3.23) проводився в припущенні, що діоксид нітрогену з молекулою води утворює аддукт ($\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2$). Оптимізована структура молекулярного аддукту $\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2$ наведена на рис. 3.5 а. Як

впливає з табл. 3.5, розрахований енергетичний бар'єр «розщеплення» молекули води метильним радикалом у присутності NO_2 являє дивно малу величину $E_a=16,4$ кДж/моль. Оптимізована структура перехідного стану (ПС) реакції взаємодії метильного радикала з молекулою води (у присутності NO_2) показана на рис. 3.5 б, з якого випливає, що 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 в хімічний зв'язок у нітритній кислоті $\text{H}-\text{ONO}$.

Таблиця 3.5.

Результати квантово-хімічного розрахунку повної енергії E_{total} , енергії нульових коливань E_0 та абсолютної ентропії S°_{298} для основного стану молекул і перехідного стану (ПС), а також термодинамічних величин $\Delta_r G^{\circ}_{298}$, $\Delta_r H^{\circ}_{298}$ і $\Delta_r S^{\circ}_{298}$ для реакції (3.23)

Молекулярна система (електронний стан)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)			Експериментальні значення	
	Повна енергія E_{total} (ат. од.)	Енергія нульових коливань E_0 (кДж/моль)	S°_{298} Дж/ моль·К	S°_{298} Дж/(моль·К)	$\Delta_r H^{\circ}_{298}$ кДж/моль
CH_3 ($3A''_2$)	-39,858357	78,0 (0)	194,3	194,2	+145,7
+ $(\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2)$ ($3A'$) Рис. 3.5 а	-281,62192	83,3 (0)	367,3	428,9*	-207,6*
↓					
ПС ($3A$) Рис. 3.5, б	-321,47403	185,3 (1)	333,1	-	-
↓	$\Delta E_a=16,4$ кДж/моль	$i\omega=493$ cm^{-1}			
↓					
CH_3OH ($1A'$)	-115,77432	134,1 (0)	238,7	239,9	-201,0
+ HONO ($1A'$)	-205,78652	53,1 (0)	248,1	249,4	-76,7
-----	-----	-----	-----	-----	-----
$\Delta_r G^{\circ}_{298} =$ - 163,3 кДж	$\Delta_r H^{\circ}_{298} =$ - 185,6 кДж		$\Delta_r S^{\circ}_{298} =$ -74,8 Дж/К	$\Delta_r S^{\circ}_{298} =$ -133,8 Дж/К	$\Delta_r H^{\circ}_{298} =$ -215,8 кДж

*) Термодинамічні параметри для димера ($\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2$) взяті як сума експериментальних значень S°_{298} і $\Delta_r H^{\circ}_{298}$ [<http://webbook.nist.gov/chemistry>] для H_2O і NO_2 .

Таким чином, квантово-хімічними розрахунками показано, що діоксид нітрогену NO_2 дійсно є дуже ефективним акцептором атомарного водню і може істотно

прискорити лімітуючу стадію, взаємодії метильного радикала з молекулою води в процесі фотохімічної конверсії метану. Адже розрахована енергія активації знизилася з $E_a = 145,9$ кДж/моль до $E_a = 16,4$ кДж/моль.

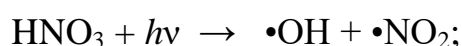
Враховуючи можливість ефективної каталітичної дії діоксиду нітрогену NO_2 в реакційному середовищі процесу фотохімічної конверсії метану, можна з використанням пари нітратної кислоти спростити проблему фотохімічного джерела гідроксильних радикалів і вдосконалити процес конверсії метану в метанол. З цією метою, процес фотодисоціації пари води з генерацією радикалів $\bullet\text{OH}$ і $\bullet\text{H}$ слід замінити на фотодисоціацію пари нітратної кислоти з генерацією радикалів $\bullet\text{OH}$ і $\bullet\text{NO}_2$. По-перше, при фотолізі нітратної кислоти можна проводити генерацію гідроксильних радикалів, що необхідні для активації метану, при більш «м'якому» УФ- випромінюванні: $\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \bullet\text{OH} + \bullet\text{NO}_2$ ($\lambda < 335$ нм) [187, 188]. По-друге, наявність $\bullet\text{NO}_2$ радикалів в реакційному середовищі дозволить істотно прискорити лімітуючу стадію, взаємодії метильного радикала з молекулою води в процесі конверсії метану в метанол.

Ґрунтуючись на цих уявленнях, в даній роботі реалізований процес окислення метану в повітряній парогазовій системі $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ($T = 473$ К) за наявності джерела УФ- випромінювання ($\lambda > 250$ нм) поза реактором і автокаталітичної дії нітратної кислоти. У загальному вигляді процес окислення метанолу описується реакцією (3.24):

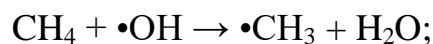


Механізм утворення метанолу включає декілька стадій:

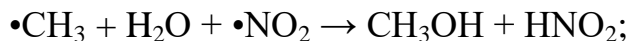
i) фотодисоціацію пари нітратної кислоти з генерацією радикалів $\bullet\text{OH}$ і $\bullet\text{NO}_2$:



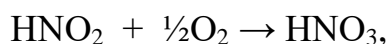
ii) активацію метану OH - радикалом з утворенням метильного радикала:



iii) реакцію взаємодії метильного радикала з водою при каталітичній дії NO_2 :



iv) реакцію окислення нітритної кислоти в нітратну:



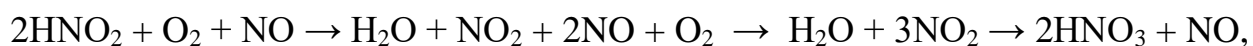
яка завершує автокаталітичний цикл конверсії метану в метанол.

Згідно з наведеним механізмом, запропонований процес слід характеризувати як *процес фотоавтокаталітичної конверсії метану в метанол*.

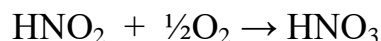
Як впливає із запропонованого механізму окислення метанолу, в продуктах процесу (3.24) утворюється тільки метанол, на відміну від *процесу фотохімічної конверсії метану в метанол* [120], де продуктом реакції є ще і молекулярний водень. Чудовою особливістю запропонованого процесу є його можливий автокаталітичний характер. Вище квантово-хімічними розрахунками було показано, що діоксид нітрогену NO_2 проявляє себе дуже ефективним каталізатором при взаємодії метильного радикала з молекулою води. При цьому утворюється нітритна кислота HNO_2 . При температурах вище кімнатної, вона не стійка і розпадається [222] за рівнянням:



Враховуючи, що реакція окислення $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ відбувається за будь-яких умові в будь-яких середовищах[220], можна написати рівняння реакції окислення нітритної кислоти в нітратну:



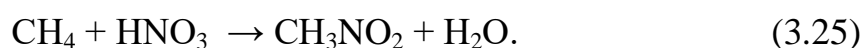
яке в загальному вигляді:



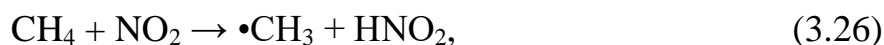
відповідає четвертій (заключній) стадії запропонованого процесу фотоавтокаталітичної конверсії метану в метанол.

3.6. Теоретичне дослідження побічних процесів при фотоавтокаталітичній конверсії

3.6.1. Нітрування метану. Для більш повного представлення можливих реакцій в ході процесу газофазної конверсії метану в парі нітратної кислоти слід обов'язково відмітити протікання класичної реакції (Коновалова – Хасса) нітрування алканів [223] з утворенням нітрометану в області температур 700–900 К і атмосферному тиску:



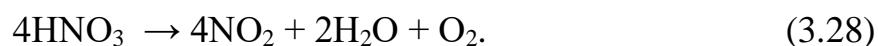
Механізм реакції встановлений та експериментально доведений А. И. Тітовим [223], згідно з яким активація метану відбувається діоксидом нітрогену:



з подальшим включенням метильного радикала в утворення нітрометану:



а термічне розкладення нітратної кислоти починається вже при кімнатній температурі:



В умовах парофазного нітрування алканів найбільш важко нітрується метан. При високих температурах $T > 700$ К швидкість реакції невелика і виходи низькі. Експериментальне значення енергії активації $E_a = 217$ кДж/моль [224, 225] реакції нітрування метану добре відповідає квантово-хімічним DFT розрахунками енергії активації метану діоксидом нітрогену $E_a = 157\text{--}192$ кДж/моль [107], що вказує на обмежувальний характер стадії утворення метильного радикала, який є реакційним інтермедіатом нітрування метану.

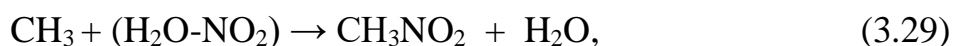
Випадкове відкриття Хассом невеликої кількості спиртів в продуктах газофазного нітрування алканів [226] отримало подальший розвиток в сучасних дослідженнях по конверсії реакційної суміші $\text{CH}_4\text{--O}_2\text{--NO}_x$ в C_1 -оксигенати [107, 108]. В цих роботах показано, що більш низькі температури процесу сприяють селективності реакції по метанолу, а нітрометан в умовах реакції є нестійким проміжним продуктом. *In situ* дослідження ІЧ-спектрів продуктів реакції термоконверсії метану в газовій фазі вказують на повну відсутність нітрометану CH_3NO_2 і алкілнітриру CH_3ONO [210]. Все це привело авторів робіт [227, 228] до припущення, що нітрометан та алкілнітрит є проміжними сполуками і попередниками C_1 -оксигенатів при парціальному окисненні метану.

В роботі [229] досліджено вплив на процес парціального окислення метану пари нітритної кислоти, яка розглядалася як джерело NO_2 . Додавання HNO_3 збільшувало конверсію метану до 2 %, головним чином за рахунок утворення нітрометану. Автори [229] висловили цікаву думку, що вплив NO_2 не слід приписувати тільки активації метану з ініціюванням метильних радикалів. На думку авторів, NO_2 може грати і роль каталізатора парціального окислення метану, якщо в самому процесі створені умови для конверсії CH_3NO_2 з регенерацією NO_2 .

Підтвердженням цієї думки є результати квантово-хімічного розрахунку перехідного стану (ПС) реакції взаємодії метильного радикала з молекулою води в присутності NO_2 (див. рис. 3.5 б). Як випливає з розрахунків (див. табл. 3.5), діоксиднітрогену NO_2 дійсно є дуже ефективним каталізатором і може істотно прискоро-

рити лімітуючи стадію взаємодії метильного радикала з молекулою води в процесі конверсії метану. Згідно з розрахунками, величина енергії активації утворення метанолу знижується з $E_a = 145,9$ до $E_a = 16,4$ кДж/моль (див. табл. 3.4 та табл. 3.5).

Розглядаючи розраховану структуру перехідного стану (рис. 3.5 б), зауважимо, що такий ПС має і інший канал продуктів реакції, а саме утворення нітromeтану:



так як в ході утворення ПС формується зв'язок метильного радикала з NO_2 .

Таблиця 3.6.

Результати квантово-хімічного розрахунку повної енергії E_{total} , енергії нульових коливань E_0 та абсолютної ентропії S°_{298} для основного стану молекул і перехідного стану (ПС), а також термодинамічних величин $\Delta_r G^{\circ}_{298}$, $\Delta_r H^{\circ}_{298}$ і $\Delta_r S^{\circ}_{298}$ для реакції (3.29)

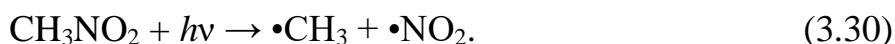
Молекулярна система (електронний стан)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)			Експериментальні значення	
	Повна енергія E_{total} (ат. од.)	Енергія нульових коливань E_0 (кДж/моль)	S°_{298} Дж/ моль·К	S°_{298} Дж/(моль·К)	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$ кДж/моль
CH_3 ($3A''_2$)	-39,858357	78,0 (0)	194,3	194,2	+145,7
+ $(\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2)$ ($3A'$) Рис. 3.5, а	-281,62192	83,3 (0)	367,3	428,9*	-207,6*
↓					
ПС ($3A$) Рис. 3.5, б	-321,47403	185,3 (1)	333,1	-	-
↓	$\Delta E_a=16,4$ кДж/моль	$i\omega=493 \text{ cm}^{-1}$			
↓					
CH_3NO_2 ($1A'$)	-245,109682	130,5 (0)	290,8	279,1	-81,0
+ H_2O ($1A_1$)	-76,464512	55,9 (0)	188,6	188,8	-241,8
-----	-----	-----	-----	-----	-----
$\Delta_r G^{\circ}_{298} =$ -197,0 кДж	$\Delta_r H^{\circ}_{298} =$ -221,5 кДж		$\Delta_r S^{\circ}_{298} =$ -82,2 Дж/К	$\Delta_r S^{\circ}_{298} =$ -155,2 Дж/К	$\Delta_r H^{\circ}_{298} =$ -260,9 кДж

*) Термодинамічні параметри для димера ($\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2$) взяті як сума експериментальних значень S°_{298} та $\Delta_f H^{\circ}_{298}$ [<http://webbook.nist.gov/chemistry>] для H_2O і NO_2 .

В табл. 3.6 наведені результати квантово-хімічного DFT розрахунку термодинамічних величин $\Delta_r G^{\circ}_{298}$, $\Delta_r H^{\circ}_{298}$ і $\Delta_r S^{\circ}_{298}$ для реакції (3.29) утворення нітрометану. Розрахована зміна енергії Гіббса для реакції утворення нітрометану $\Delta_r G^{\circ}_{298} = -197,0$ кДж дещо більше, ніж для реакції утворення метанолу $\Delta_r G^{\circ}_{298} = -163,3$ кДж. Це вказує на порівняно великий ступінь конверсії метану в нітрометан, ніж метану в метанол. Однак зауважимо, що зв'язок $\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$ в нітрометані дуже лабільний з малою енергією зв'язку ($E_{\text{зв}} \sim 260$ кДж/моль) і молекула CH_3NO_2 може легко піддаватися крекінгу при високих температурах ~ 800 К газофазного окислення. Саме ця обставина сприяє відсутності нітрометану CH_3NO_2 в продуктах реакції [210] і припущення авторів [227, 228], що нітрометан є нестійкою проміжною сполукою при газофазному окисленні метану в C_1 -оксигенатів.

В умовах експериментального дослідження фотоавтокаталітичної конверсії метану в метанол при температурах ~ 373 К, так само не виявлено присутність нітрометану в продуктах реакції. Це пов'язано з можливістю фотодисоціації нітрометану по зв'язку $\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$ при УФ- опроміненні та подальшою участю радикалів $\bullet\text{CH}_3$ та $\bullet\text{NO}_2$ в каталітичному процесі утворення метанолу.

Дійсно, згідно [111, 230, 231] спектр поглинання нітрометану в газовій фазі спостерігається при «м'якому» УФ-випромінюванні ($350 \text{ нм} < \lambda < 340 \text{ нм}$), а продуктами фотолізу є переважно радикали $\bullet\text{CH}_3$ та $\bullet\text{NO}_2$ [111, 230, 231]:



Таким чином, в процесі фотоавтокаталітичного окислення метану створені умови для конверсії CH_3NO_2 з регенерацією діоксиду нітрогену NO_2 , який відіграє роль ефективного каталізатора парціального окислення метану в метанол, як це показано в роботі [195].

3.6.2. Квантово-хімічне моделювання процесу окислення молекулярного азоту. Майже 40 років тому була здійснена реакція зв'язування азоту у вигляді N_2O через взаємодію N_2 з перекисом водню HOON при середньо температурних умовах ($T \approx 773$ К) [232], однак ці експериментальні результати залишаються не-

поміченими в науковій літературі. Важливо зазначити, що цей процес протікає в газовій фазі і при атмосферному тиску. Мас-спектри кінцевих продуктів реакції характеризують наявність H_2O , O_2 і N_2O . Основною особливістю процесу, що реалізовано, є наявність в реакційній газовій фазі активних OH і OOH радикалів, механізм утворення яких включає термічний розпад перекису водню:

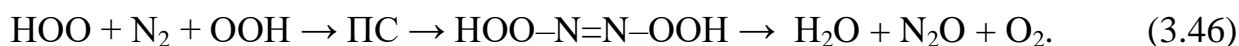


В умовах проведеного експерименту співвідношення концентрацій $[\text{OON}]/[\text{OH}]$ становило $\sim 10^3 \div 10^7$ [233]. У зв'язку з цим, зроблено квантово-хімічне дослідження можливості активації N_2 гідроперекисними радикалами $\cdot\text{OON}$.

У квантово-хімічних розрахунках використано метод молекулярних орбіталей (МО) в теорії функціоналу густини (DFT) з трипараметричним обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP [234, 235]. Оптимізація геометричних параметрів молекулярних структур і розрахунки спектрів проведено з використанням розширеного валентно-розщепленого базису 6-311++G(3df,3pd). Для розрахунку збудженого стану OON^* використана схема симетризованого формалізму Кона-Шема, яка раніше була обґрунтована для опису збуджених станів NO_2^* [236] і NO_3^* [237]. Спін-поляризований метод Нудлемана [238] використаний для розрахунку синглетної відкритої оболонки. Пошук сідлової точки перехідного стану (ПС) здійснено методом слідування власним значенням (*Eigenvalue Following method*). Всі розрахунки проводилися з використанням квантово-хімічного програмного комплексу GAUSSIAN-03 [239].

3.6.3. Структурні та спектроскопічні параметри високоенергетичного інтермедіату HOO-N=N-OON . Застосовані квантово-хімічні дослідження можливості зв'язування молекулярного азоту N_2 гідроперекисними радикалами OON довели стійкість молекулярній структурі HOO-N=N-OON (рис. 3.11). Відсутність

уявних частот в розрахованому ІЧ- спектрі інтермедіату (табл. 3.7) характеризує цю молекулярну структуру як стабільну (реальну) і дає підставу припустити, що в експериментальних умовах [240-241] реалізується процес:



Таблиця 3.7.

Результати B3LYP/6-311++G(3df,3pd) розрахунку гармонічних коливань (cm^{-1}) для різних ізотопомерів інтермедіату H-O-O-N=N-O-O-H (C_i - симетрія, рис. 3.11)

Типи коливань	Ізотопмер $^1\text{H}-^{16}\text{O}-^{16}\text{O}-^{14}\text{N}=\text{N}-^{16}\text{O}-^{16}\text{O}-^1\text{H}$	Ізотопмер $^1\text{H}-^{16}\text{O}-^{16}\text{O}-^{15}\text{N}=\text{N}-^{16}\text{O}-^{16}\text{O}-^1\text{H}$
A_g -симетрія		
$\nu_s(\text{O-H})$	3717 (0,0)*	3717 (0,0)*
$\nu_s(\text{N=N})$	1588 (0,0)	1534 (0,0)
$\delta(\text{O-O-H})$	1378 (0,0)	1378 (0,0)
$\nu_s(\text{N-O})$	1002 (0,0)	971 (0,0)
$\nu_s(\text{O-O})$	870 (0,0)	869 (0,0)
$\delta(\text{O-O-N})$	720 (0,0)	720 (0,0)
$\delta(\text{N-O-O})$	364 (0,0)	357 (0,0)
$\delta(\text{O-N=N})$	309 (0,0)	308 (0,0)
$\tau(\text{HOON})$	194 (0,0)	193 (0,0)
A_u -симетрія		
$\nu_{as}(\text{O-H})$	3715(99,0)	3715(99,0)
$\delta(\text{O-O-H})$	1378 (90,0)	1378 (90,1)
$\nu_{as}(\text{N-O})$	1012 (98,6)	998 (94,9)
$\nu_{as}(\text{O-O})$	803 (33,0)	800 (32,8)
$\nu_{as}(\text{N-O;O-O})$	598 (50,4)	587 (49,6)
$\tau(\text{ONNO})$	416 (16,5)	410 (17,4)
$\tau(\text{HOON})$	233 (53,2)	231 (56,1)
$\tau(\text{NOOH})$	180 (143,8)	179 (140,3)
$\tau(\text{OONN})$	106 (34,1)	106 (33,5)

* В дужках наведені розраховані інтенсивності смуг ІК-спектру в km/mol .

Зазначимо, що автори [240-241] інтерпретували свій процес зв'язування молекулярного N_2 іншим сумарним хімічним рівнянням:



яке не розкриває головного етапу процесу фіксації азоту, а саме його активації, так як. перекис водню в молекулярному вигляді не взаємодіє з молекулярним азотом. До того ж, автори [240–241] проігнорували у своїх уявленнях про процес ще один кінцевий продукт реакції (3.47) – молекулярний кисень, який зафіксований ними у спостережуваних мас-спектрах [241].

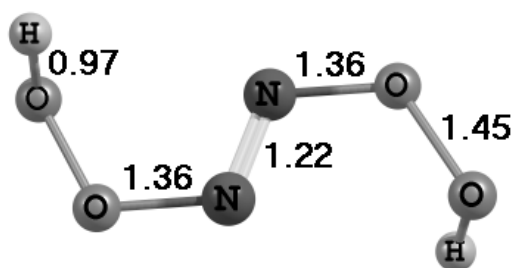


Рис. 3.11. Структура інтермедіату HOO-N=N-OOH при фіксації молекулярного N_2 гідроперекисними радикалами OOH , симетрія C_i , розрахунок $\text{B3LYP/6-311++G(3df,3pd)}$.

Все це не дозволило привернути увагу дослідників до отриманих результатів, які ось уже 40 років залишаються непоміченими в науковій літературі. Зі свого боку, в даній роботі пропонується не тільки квантово-хімічне доведення можливості такого процесу («ефекту Нагієва»), але й шляхи його експериментального підтвердження. Суть цих пропозицій спрямована на експериментальне свідчення можливості існування інтермедіату H-O-N=N-O-O-H , як ключового проміжного продукту при активації N_2 , згідно з рівнянням (3.46).

Щоб показати експериментальні (спектроскопічні) можливості для підтвердження експериментів Нагієва [240, 241], у роботі проведено розрахунки спектрів для різних ізотопомерів інтермедіату H-O-N=N-O-O-H , які можуть утворюватися при окисненні природного ($^{14}\text{N}_2$) і «важкого» ($^{15}\text{N}_2$) молекулярного азоту в реакційному середовищі з перекисом водню (див. табл. 3.11). Ідея такого підходу взята з роботи Батія і Холу [242], яким вдалося проаналізувати ІЧ- спектри поглинання та інтерпретувати структуру проміжних продуктів реакції окислення NO киснем в

газовій фазі. При цьому, продукти реакції з газової фази переміщували в аргонову матрицю при температурі 10 К, а експерименти проводили для різних ізотопів кисню: $^{16}\text{O}_2$ і $^{18}\text{O}_2$.

Ймовірно, аналогічні експерименти можна реалізувати і для реакції окислення $\text{N}\equiv\text{N}$ перекисом водню. При цьому, реакцію провести для різних ізотопів азоту: $^{14}\text{N}_2$ і $^{15}\text{N}_2$ і тим самим отримати фундаментальне підтвердження ефекту Нагієва» (окислення молекулярного азоту в парах перекису водню) на основі ізотопного зсуву високочастотного N–O коливання в ІЧ- спектрі проміжних молекулярних структур. Розрахунки та інтерпретація спектрів таких ізотопомерів показує (табл. 3.7), що найбільш інтенсивним поглинанням є асиметричне коливання $\nu_{\text{as}}(\text{N–O})$ в області ІЧ- спектра $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$. Порівняння розрахованих частот $\nu_{\text{as}}(\text{N–O})$ для ізотопомерів $^{14}\text{N}=^{14}\text{N}$ і $^{15}\text{N}=^{15}\text{N}$ показує, що абсорбційна смуга інтермедіату H–O–N=N–O–O–H повинна зазнавати зсув ($\Delta\nu \approx 14 \text{ см}^{-1}$) високочастотного N–O коливання.

Саме реєстрація ізотопного зсуву високочастотного N=O коливання ($\Delta\nu \approx 50 \text{ см}^{-1}$) при заміні $^{16}\text{O}_2$ на $^{18}\text{O}_2$ [242] і дозволила [243] охарактеризувати молекулярну структуру вторинного продукту реакції окислення NO у вигляді: $\text{N}_2\text{O}_3 = \text{NO} + \text{NO}_2$. У теж час, реєстрація ізотопного зсуву високочастотного N=O коливання ($\Delta\nu \approx 30 \text{ см}^{-1}$) при заміні $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ на $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ [244] дозволила інтерпретувати інтермедіат реакції окислення NO: цис-цис- O=N–O–O–N=O [245].

Ґрунтуючись на досягненнях такого підходу в реакції окислення NO, припустимо успішні експериментальні підтвердження структури інтермедіату і для реакції окислення N_2 до N_2O [240, 241].

3.6.4. Молекулярно-орбітальна структура перехідного стану. На рис. 3.12 і в табл. 3.8 наведені результати B3LYP/6-311++G(3df,3pd) розрахунку енергетичного профілю реакції активації молекулярного азоту в присутності гідроперекисних радикалів $\cdot\text{OOH}$, яка характеризується утворенням високоенергетичного інтермедіату HOO–N=N–OOH :



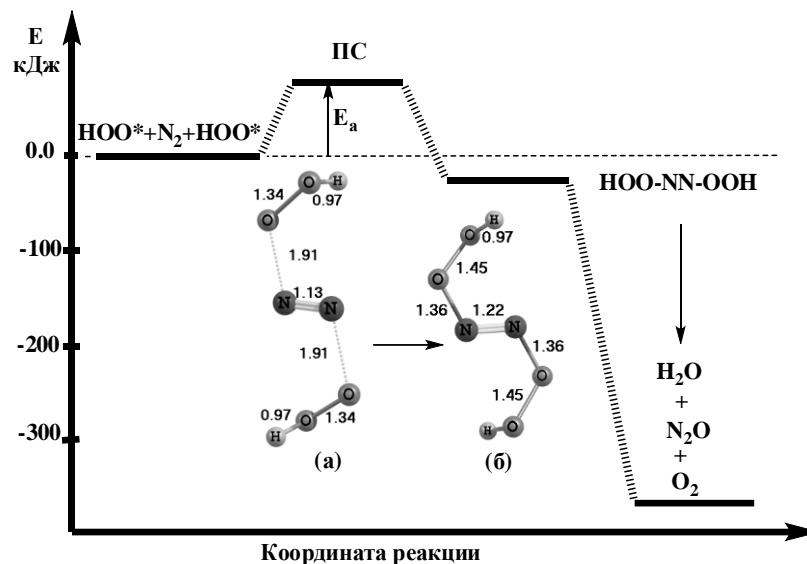


Рис. 3.12. Розрахований V3LYP/6-311++G(3df,3pd) енергетичний профіль реакції активації молекулярного азоту за допомогою гідроперекисного радикала $\bullet\text{OOH}$ у збудженому стані ($3A'$). Структура, що розрахована, а – характеризує перехідний стан (ПС) активації; структура б – характеризує інтермедіат реакції HOO-N=N-OOH .

З аналізу квантово-хімічних результатів розрахунку перехідного стану (ПС) активації молекулярного азоту гідропероксидними радикалами $\bullet\text{OOH}$ на рис. 3.13 наведена схема молекулярно-орбітальної взаємодії $\text{HOO} + \text{N}_2 + \text{OOH}$ через синглетне парування радикалів у присутності N_2 . При цьому, пари $\bullet\text{OOH}$ радикалів, що неподілені, беруть участь у π -погодженні з π_{y^*} - орбітальною N_2 , що розпушує, а неспарені електрони HOO радикалів беруть участь у π -сполученні з π_x - орбітальною N_2 , що зв'язує.

З представленої молекулярно-орбітальної схеми (рис. 3.13) випливає, що електронний стан пероксидного радикала відповідає не основному ($3A''$), а збудженому стану $\text{HOO}^*(3A')$, коли неспарений електрон радикала знаходиться на σ -молекулярній орбіталі HOO (а не на π - орбіталі, як для основного стану HOO).

Таблиця 3.8.

Дані квантово-хімічного DFT-розрахунку повної енергії E_{total} , енергії нульових коливань E_o та абсолютної ентропії S^o_{298} для реагентів, продуктів и перехідного стану (ПС), а також термодинамічних величин $\Delta_r G^o_{298}$, $\Delta_r H^o_{298}$ і $\Delta_r S^o_{298}$ для реакції активації молекулярного азоту (3.48a)

Молекулярна система (симетрія, електронний стан)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd) розрахунок			
	Повна енергія E_{total} (ат. ед.)	Енергія нульових коливань E_o (кДж/моль) ^a	$\Delta_r H^o_{298}$ кДж/моль ^b	S^o_{298} Дж/(моль·К)
НОО* ($C_s - ^2A'$)	-150,93513	35,4 (0)	+102,7 ^b [+86,2] ^b	229,7 [229,1] ^b
+ N ₂ ($^1\Sigma_g$)	-109,56737	14,6 (0)	0,0 [0,0]	191,4 [191,5]
+ НОО* ($C_s - ^2A'$)	-150,93513	35,4 (0)	+102,7	229,7
↓ ПС ($C_1 - ^1A_{1g}$) Рис. 3.12,а	-411,41492 $E_a=79,2$ кДж/моль	105,0 (1) $i\omega=182 \text{ cm}^{-1}$	-	357,0
↓ НОО-N ₂ -ООН ($C_1 - ^1A_{1g}$) Рис. 3.12,б	-411,44790	111,1 (0)	+204,0	336,0 -
↓ H ₂ O ($C_{2v} - ^1A_1$)	-76,46451	55,9 (0)	-224,10 [-241,8]	188,6 [188,8]
+ N ₂ O ($^1\Sigma_g$)	-184,73335	29,4 (0)	+72,3 [+81,6]	219,3 [220,0]
+ O ₂ ($^3\Sigma_g$)	-150,37949	9,8 (0)	0,0 [0,0]	204,90 [205,0]
----- $\Delta_r G^o_{298} =$ -345,9 кДж [-321,9 кДж]	-----	-----	----- $\Delta_r H^o_{298} =$ -357,2 кДж ^b [-332,6 кДж]	----- $\Delta_r S^o_{298} =$ -38,0 Дж/К [-35,9 Дж/К]

а) У дужках наведено кількість уявних частот в коливальному спектрі молекул. Відсутність уявних частот характеризує молекулярну структуру як стабільну (стаціонарну). Наявність однієї уявної частоти характеризує структуру перехідного стану (ПС).

б) Теплоти утворення розраховані щодо енергетичного рівня простих речовин N₂($^1\Sigma_g$), O₂($^3\Sigma_g$) і H₂($^1\Sigma_g$) з урахуванням енергії нульових коливань E_o : $\Delta H = \Delta E_{\text{total}} + \Delta E_o$. Співвідношення енергетичних одиниць, щовикористано: 1 ат.од. = 627,544 ккал; 1 ккал = 4,184 кДж.

^b) У квадратних дужках наведено експериментальні значення термодинамічних параметрів, узятих з бази даних NIST: [http://webbook.nist.gov/chemistry].

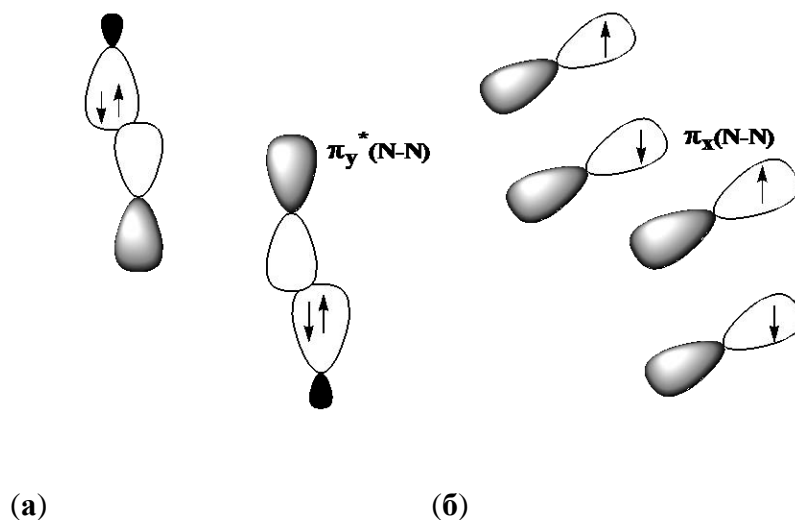
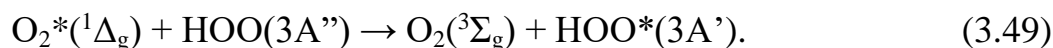


Рис. 3.13. Схема молекулярно-орбітальної активації $\text{N}\equiv\text{N}$ пероксидними радикалами в перехідному активованому комплексі:

a – неподілені пари НОО радикалів беруть участь у π -погодженні з π_y^* - орбітальною N_2 , що розпушує; *b* – неспарені електрони НОО радикалів беруть участь у π -сполученні з π_x - орбітальною N_2 , що зв’язує. Розраховані геометричні параметри (довжини зв’язків) перехідного стану надані в Å .

Яким чином в експериментальних умовах процесу [232, 233] можуть виникати пероксидні радикали в збудженому стані $\text{HO}\cdot^*(3A'')$? Адже енергетична різниця цих станів ($E_0=0,87$ еВ [236]) із-за дуже малого моменту переходу $\tilde{X}^2A'' - \tilde{A}^2A'$ [246] може бути досягнута тільки за допомогою сенсibilізатора. Сенсibilізатор, що найбільше підходить в цьому випадку, може бути синглетний кисень $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, так як його енергія щодо основного $\text{O}_2(^3\Sigma_g)$ стану складає $E_0=0,98$ еВ, що як раз трохи вище $0,87$ еВ і синглетний кисень $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ довго живе в газовій фазі ($\tau \approx 45$ хв):



Таблиця 3.8.

Дані квантово-хімічного DFT- розрахунку повної енергії E_{total} , енергії нульових коливань E_0 і абсолютної ентропії S°_{298} для реагентів, продуктів і перехідного стану (ПС), а також термодинамічних величин $\Delta_r G^{\circ}_{298}$, $\Delta_r H^{\circ}_{298}$ і $\Delta_r S^{\circ}_{298}$ для реакції димеризації гідропероксидних радикалів $HO\cdot$ з утворенням циклічного димера (ЦД) та генеруванням синглетного кисню $O_2(^1\Delta_g)$ (реакція 3.50)

Молекулярна система (симетрія, електронний стан)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd) спін-поляризований розрахунок			
	Повна енергія E_{total} (ат. од.)	Енергія нульових коливань E_0 (кДж/моль) ^a	$\Delta_r H^{\circ}_{298}$ кДж/моль ^b	S°_{298} Дж/(моль·К)
HO \cdot ($C_s - ^2A''$)	-150,96833	37,1 (0)	+7,2 ^b [+2,1] ^b	228,7 [229,1] ^b
+ HO \cdot ($C_s - ^2A''$)	-150,96833	37,1 (0)	+7,2 [+2,1] ^b	228,7 [229,1] ^b
↓ ЦД ($C_{2h} - ^1A$) Рис. 3.14, а	-301,95591 $\Delta H = -39,1$ кДж/моль	85,6 (0)	-	357,0
↓ ПС ($C_1 - ^1A$) Рис. 3.14, б	-301,94126 $E_a = -16,0$ кДж/моль	70,3 (1) $i\omega = 1110 \text{ cm}^{-1}$	-	303,7 -
↓ HOON ($C_2 - ^1A_1$)	-151,61319	69,8 (0)	-107,7 [-136,1]	227,0 [233,0]
+ O $_2$ ($^1\Delta_g$)	-150,36347	9,8 (0)	+42,1 [+94,6]	195,8 [205,0]
----- $\Delta_r G^{\circ}_{298} =$ -69,7 кДж [-39,7 кДж]	-----	-----	$\Delta_r H^{\circ}_{298} =$ -80,0 кДж ^b [-45,7 кДж]	$\Delta_r S^{\circ}_{298} =$ -34,6 Дж/К [-20,2 Дж/К]

^a) Див. Пояснення до табл. 3.7

^b) В квадратних дужках наведені експериментальні значення термодинамічних параметрів, що взято з бази даних NIST: [<http://webbook.nist.gov/chemistry>].

Можливість утворення синглетного кисню $O_2(^1\Delta_g)$ при димеризації пероксидних радикалів HO \cdot нещодавно продемонстрована в роботі [247]. В табл. 3.8 і на рис. 3.14 наведені B3LYP/6-311++G(3df,3pd) спін-поляризовані розрахунки ди-

меризації гідропероксидних радикалів HOO з утворенням циклічного димера (ЦД) і генеруванням синглетного кисню $\text{O}_2(^1\Delta_g)$:

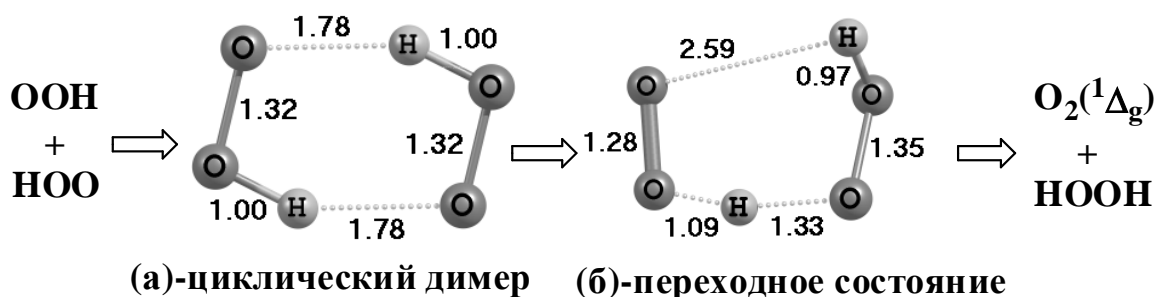
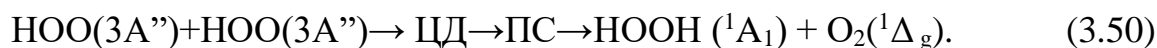


Рис. 3.14. В3LYP/6-311++G(3df) спін-поляризований розрахунок реакції димеризації гідроперекисного радикала HOO з генерацією синглетного кисню $\text{O}_2(^1\Delta_g)$:

a – розрахована структура циклічного димера (ЦД);

b – структура перехідного стану (ПС).

З результатів розрахунку і експериментальних величин теплоти утворення реагентів і продуктів реакції (3.50), важливо зазначити (див. табл. 3.8), що цей процес є мимовільним ($\Delta_r G^\circ_{298} \approx -40$ кДж) і не вимагає енергії активації.

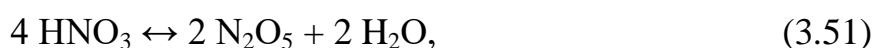
Таким чином, в роботі дано квантово-хімічне обґрунтування процесу активації і зв'язування молекулярного азоту у вигляді N_2O через взаємодію N_2 з гідроперекисними радикалами HOO^* у збудженому стані, які сенсibilізовано синглетним киснем $\text{O}_2(^1\Delta_g)$. Генерування $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ реалізується через димеризацію радикалів HOO в реакційній суміші. Подальшу сенсibilізацію збудженого стану HOO^* синглетним киснем $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ можна розглядати як один з механізмів синергетичного ефекту (синергетика – з грецької "енергія спільної дії" на основі принципів самоорганізації системи) при окисненні субстрату в присутності гідроперекисних радикалів. Розглянутий процес зв'язування молекулярного азоту – це наочний приклад

самоорганізації хімічної системи для активації важко окиснюваної речовини – молекулярного азоту.

3.6.5. Теоретичні основи технології одержання нітратної кислоти з молекулярного азоту за методом Караваєва – Нагієва. Окислення молекулярного азоту до закису нітрогену, а не до оксиду та діоксиду в цілому не вирішує проблему отримання нітратної кислоти, так як закис нітрогену по-перше, не є кислотоутворюючим оксидом, а по-друге, так саме, як і азот, є дуже інертним до окиснення киснем.

Окиснювальна здатність нітратної кислоти є неперевершеною. Так, російському вченому М. М. Караваєву вдалося досягти успіхів в окисненні хімічно інертного молекулярного азоту в парах нітратної кислоти при температурі 793–1173 К. В роботі [237] на основі квантово-хімічних розрахунків дано обґрунтування «ефекту Караваєва» (приріст оксидів нітрогену NO_x до 25-50 % у суміші повітря і нітратної кислоти). Процес складається з семи етапів:

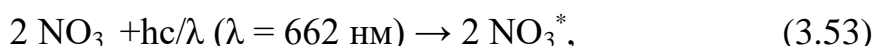
- декомпозиція нітратної кислоти



- дисоціація N_2O_5



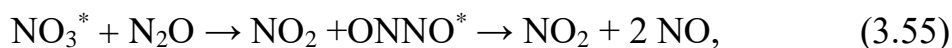
- фото збудження NO_3



- окислення молекулярного азоту N_2



- окислення закису нітрогену N_2O до оксиду NO і діоксиду нітрогену NO_2

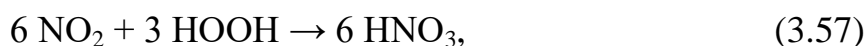


- окислення оксиду нітрогену NO киснем повітря до діоксиду нітрогену NO_2



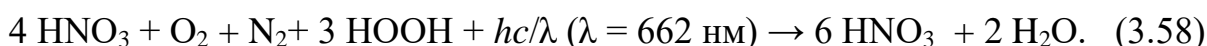
Таким чином реакція (3.56) відкриває можливість доокиснювати закис нітрогену, який отримується в процесі окислення молекулярного азоту по «ефекту Нагієва».

В роботі запропоновано новий екологічно чистий спосіб отримання нітратної кислоти без використання амоніаку (коштовного, токсичного продукту з притаманними йому екологічними проблемами), який поєднує в собі «ефект Нагієва» та «ефект Караваєва». [262–265] Особливістю його є заключна реакція (3.57)



яка дозволяє з шести молей діоксиду нітрогену, що утворюється, та трьох молей перекису водню отримати шість молей нітратної кислоти.

Загальне рівняння отримання нітратної кислоти за «методом Караваєва – Нагієва» прямим окисленням молекулярного азоту має вигляд:



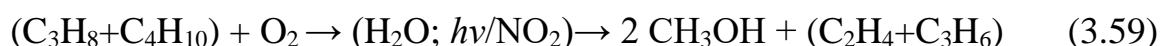
Аналізуючи рівняння (3.58) слід відмітити, з чотирьох молей нітратної кислоти виходить шість. Тобто система продукує ~ 50 % нітратної кислоти відіівихідної кількості. Запропонований спосіб можна характеризувати як репродукцію нітратної кислоти.

3.7. Квантово-хімічне моделювання процесу фотоавтокаталітичного окислення гомологів метану в метанол

У світлі сказаного вище, великий інтерес представляє поведінка інших алканів в умовах фотоавтокаталітичної конверсії. Логічно припустити, що гомологи метану, такі як ПБГ і т. д. будуть значно ефективніше перетворюватися в спирти, ніж метан. Багато в чому це пов'язано з надзвичайно високою енергією активації саме метану, як самого хімічно-стабільного з нижчих алканів, і передбачає основну складність у пошуках нових способів ініціації процесу.

3.7.1. Квантово-хімічне моделювання процесу фотоавтокаталітичного окислення ПБГ в метанол. З іншого боку, відомо, що в процесі вторинної переробки нафти на установках каталітичного крекінгу отримують велику кількість газів складу пропан-бутанової фракції. Частина з них іде на подальший синтез поліпропілену або поліетилену, а основна частина використовується в якості вуглеводневого палива, тобто спалюється. Враховуючи більш високу хімічну реакційну здатність пропану і 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 одержання спиртів, так як пропан-бутанова суміш практично є відходом у процесі нафтопереробки.

В роботі запропонована принципова схема та фізико-хімічне обґрунтування даного процесу в парогазовій суміші з нітратною кислотою. У загальному вигляді процес описується реакцією:



і протікає при ініціюючому впливі джерела випромінювання видимого світла ($\lambda = 420$ нм), атмосферному тиску і температурі близько 373 К. Ініціатором і каталізатором процесу є радикалоподібна молекула діоксиду нітрогену $\bullet NO_2$, як продукт розпаду нітратної кислоти.

В основу запропонованого методу покладений принцип активації молекули алкану за допомогою гідроксильного радикала [84,248]. Джерелом радикалів $\bullet\text{OH}$ в запропонованому процесі є дисоціація пари води за наявності фотозбудженого діоксиду нітрогену $\bullet\text{NO}_2^*$ [249,250]:

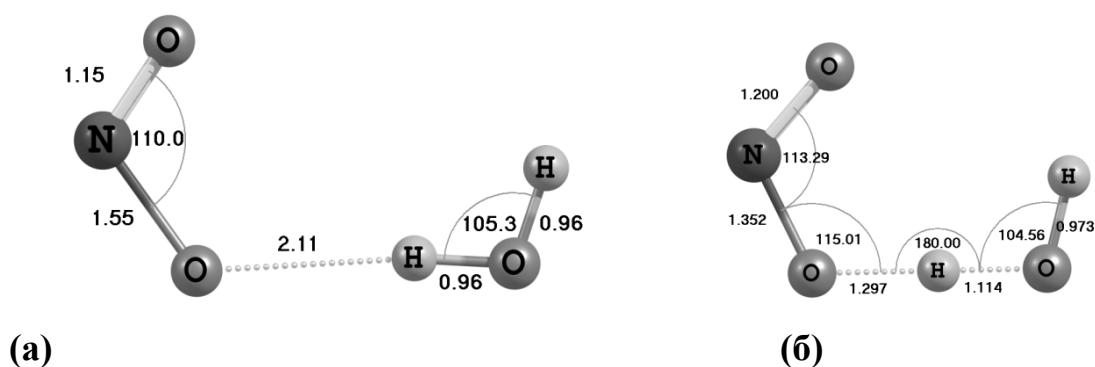


Рис. 3.15. – Оптимізована структура молекулярного комплексу:

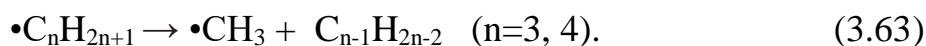
a – та перехідний стан; *б* – для реакції (3.61).

Довжини зв'язків вказані в ангстремах (Å), кути – в градусах.

На рис. 3.15 *б* наведено розрахований перехідний стан реакції (3.61), енергія активації якої оцінюється дуже малою величиною $E_a \approx 20$ кДж/моль [249, 250]. При взаємодії генерованого $\text{OH}\cdot$ радикала з молекулою алкану утворюється алкільний радикал і молекула води:



Подальший гомолітичний розрив $\text{C}-\text{C}$ зв'язку алкільного радикала з утворенням алкенів (у нашому випадку – молекул C_2H_4 і C_3H_6) і нового радикала є добре вивченим радикально-ланцюговим процесом в термічному крекінгу. В умовах нашого процесу селективність утворення радикалів $\bullet\text{CH}_3$ близька до 100 %:



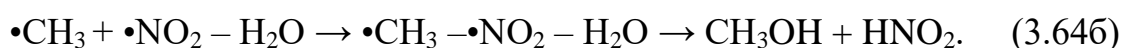
Квантово-хімічними розрахунками [84, 248] обґрунтовано механізм утворення метанолу через реакцію взаємодії метильного радикала з водою при каталітичному впливі $\bullet\text{NO}_2$ (NO_2 -радикал, проявляючи акцепторні властивості по відношенню до протона, є каталізатором цієї стадії):



Теоретично розраховане [84] значення енергії Гіббса $\Delta_r G^{\circ}_{298} = -163,3$ кДж реакції (3.64) добре відповідає експериментальному значенню $\Delta_r G^{\circ}_{298} = -175,9$ кДж. Розрахунок енергетики реакції (3.64) проводився у припущенні про первинне утворення молекулярного аддукту $\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2$:



що вступає в подальшу взаємодію з метильним радикалом.



Оптимізовані структури молекулярного аддукту $\bullet\text{NO}_2-\text{H}_2\text{O}$ реакції (3.64 а) і перехідного стану реакції (3.64 б) наведено на рис. 2.5 в роботі [84].

Розрахований енергетичний бар'єр «розщеплення» молекули води метильним радикалом у присутності NO_2 являє дивно малу величину $E_a = 16,4$ кДж/моль [84]. Зі структури перехідного стану (рис.2.5, б) в роботі [84] випливає, що акцептором атомарного водню при «розщепленні» молекули води стає NO_2 , а водневий зв'язок $\text{HOH}\cdots\text{ONO}$ в аддукті $\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2$ послідовно перетворюється в хімічний зв'язок в нітритній кислоті $\text{H}-\text{ONO}$.

Таким чином, квантово-хімічними розрахунками показано [84, 248], що діоксиднітрогену NO_2 дійсно є дуже ефективним акцептором атомарного водню і може істотно прискорити лімітуючу стадію, взаємодії метильного радикала з молекулою води в процесі фотохімічної конверсії ПБГ в метанол.

Враховуючи викладене, можна констатувати, що використання пари нітратної кислоти в якості джерела гідроксильних радикалів для процесу фотохімічної конверсії ПБГ уявляється досить перспективним. [256] Перевагою запропонованого процесу є можливість здійснити регенерацію нітратної кислоти, яка протікає аналогічно описаного вище процесу. Окислення нітритної кислоти в нітратну завершує цикл каталітичної конверсії ПБГ в метанол.

Таким чином, в ході процесу утворення метанолу шляхом фотохімічної конверсії ПБГ двічі реалізується «розщеплення» молекули води на гідроксильний радикал і водень. На першому етапі воно є фотохімічним (реакція 3.61), на другому – хімічним (реакція 3.64, б). Хімічне «розщеплення» при цьому є лімітуючою стадією і може бути значно прискорене за рахунок каталітичної дії діоксиду нітрогену $\bullet\text{NO}_2$.

3.7.2. Квантово-хімічне моделювання процесу кавітаційної конверсії алканів бензинів в КМП. Відомо, що починаючи з C_5 (пентан) алкани є рідинами. Характерним представником суміші рідких алканів є бензини ($\text{C}_5 - \text{C}_{10}$). Для реалізації прямої конверсії алканів бензинів в КМП найбільш раціонально вести процес в рідкій фазі. Це дозволить уникнути випаровування і подальшої конденсації бензинів, що в кінцевому рахунку призведе до суттєвих енергетичних витрат. [257] В якості генератора гідроксильних радикалів в даному випадку пропонується процес гідродинамічної кавітації перекису водню. [146]

Механізм процесу активації молекули алкана точно такий як і для процесу з ПБГ. Синтез метанолу відбувається за реакцією (3.65).



Однак, враховуючи той факт, що C_5H_{12} має три ізомери, а $C_{10}H_{22}$ – сімдесят п'ять, з'являється ймовірність утворення поряд з метанолом інших кисневмісних продуктів. [258–261]

Даний процес можна розглядати як спосіб підвищення октанового числа низькосортних бензинів.

3.8. Розробка математичної моделі процесу утворення OH -радикала на прикладі фотолізу пари нітратної кислоти [251, 252]

Процес авто-фотокаталітичного перетворення метану в метанол відбувається в деякому фотометрованому об'ємі V . Він схематично наведений на рис. 3.16.

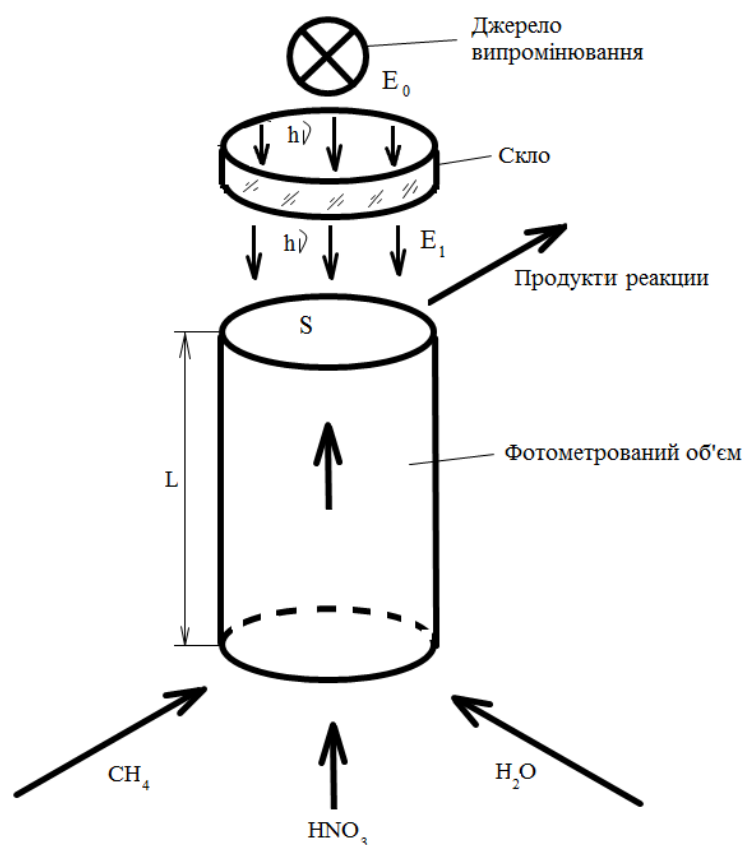


Рис. 3.16. Схематичне представлення процесу

У фотометрований об'єм, подається метан, водна пара і пара нітратної кислоти. Вважаємо, що всі ці компоненти ідеально перемішані та рівномірно розподілені за фотометрованим об'ємом.

Відповідно до механізму процесу авто-фотокаталітичного перетворення метану в метанол [84], першою стадією цього процесу є фотодисоціація молекул нітратної кислоти, що відбувається за реакцією:



Як відомо, максимум поглинання УФ- випромінювання парою нітратної кислоти припадає на довжину хвилі $\lambda = 330 \text{ нм}$. [253] Всі інші компоненти суміші, що опромінюється, поглинають випромінювання з довжиною хвилі $\lambda < 250 \text{ нм}$. Слід зазначити, що випромінювання в останньому діапазоні практично не пропускається склом, з якого виготовляють лампи і кварцове скло, що використовується для створення реактора. [188] Тому будемо вважати, що інші можливі первинні фотохімічні процеси (фотоліз води, фотоліз метану [80]) не відбуваються.

Зважаючи на те, що згідно з першим законом фотохімії поглинання квантів світла відбувається тільки на певних довжинах хвиль [111], для всіх інших квантів фотометрований об'єм є прозорим. Тобто можна стверджувати, що з усього спектру, який випромінює джерело світла, буде поглинатися тільки якась конкретна вузька смуга $\lambda + \Delta\lambda$. Тому можна розглядати джерело випромінювання як монохроматичне.

Нехай джерело УФ-випромінювання випромінює світло в діапазоні довжин хвиль $\lambda + \Delta\lambda$, якому відповідає смуга поглинання речовини (пари нітратної кислоти), що знаходиться в кюветі. Енергія E_0 джерела УФ – випромінювання через світлофільтр подається в об'єм V , що опромінюється. Виділимо з фотометрованого об'єму елементарний об'єм dV розміром dx, dy, dz . (рис. 3.17). Енергія потоку на вході елементарного об'єму становить E_1 , а на його виході E_2 . Об'єм V , що опромінюється, заповнено газовою сумішшю з концентрацією Q парів нітратної кислоти, яка є постійною в цьому елементарному об'ємі dx, dy, dz .

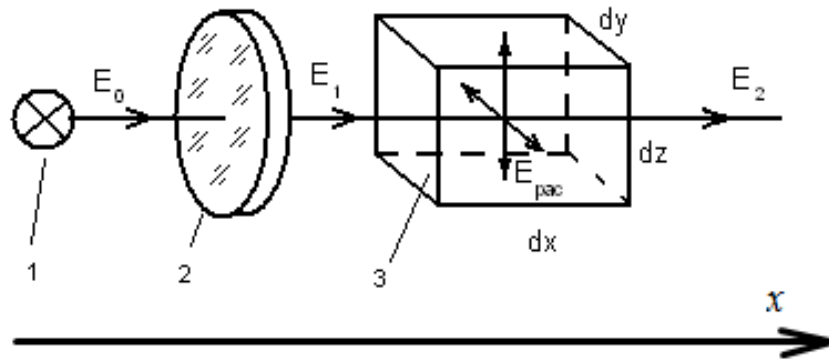


Рис. 3.17. Схема процесу фотометрування

При проходженні УФ – випромінювання крізь фотометрований об’єм dV його енергія зменшується за рахунок поглинання та розсіювання світла.

$$E_1 - E_2 = E_{рас} + E_{погл}. \quad (3.66)$$

Якщо стінки кювети є поверхнею, що ідеально відбиває, або якщо розміри dy , dz є сумірними з середньою довжиною пробігу УФ- кванту в середовищі, що опромінюється, то можна стверджувати, що:

$$E_{рас} \approx 0. \quad (3.67)$$

Прийmemo це припущення. Слід, ослаблення УФ- випромінювання в діапазоні $\lambda + \Delta\lambda$ буде проходити тільки за рахунок поглинання.

З іншого боку, враховуючи закон Бугера – Ламберта – Бера в диференційній формі [188, 254],

$$\frac{dN_\nu}{N_\nu} = k Q(x) dx, \quad (3.68)$$

де dN_ν – кількість фотонів, що поглинається;

N_ν – кількість фотонів на вході фотометрованого об'єму.

k – молекулярний коефіцієнт поглинання;

$Q(x)$ – концентрація речовини в об'ємі, що фотометрується (число молекул, що поглинають фотони, віднесене до загального числа молекул);

dx – довжина реактора у фотометрованому об'ємі.

Енергія E_1 фотонів на вході фотометрованого об'єму може бути визначена таким чином:

$$E_1 = k_1 E_0, \quad (3.69)$$

де k_1 – коефіцієнт ослаблення потоку кварцовим склом;

$E_0 = P\tau$ – енергія, що випромінюється джерелом випромінювання в досліджуваному діапазоні, (P – потужність джерела УФ- випромінювання у смузі $\lambda + \Delta\lambda$; τ – час опромінення).

Враховуючи, що енергія одного фотона

$$E_\phi = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (3.70)$$

де h – постійна Планка;

c – швидкість світла;

λ – довжина хвилі,

кількість фотонів на вході фотометрованого об'єму, може бути визначена:

$$N_\nu = \frac{E_0 k_1}{hc} \lambda. \quad (3.71)$$

З урахуванням (3.71), рівняння (3.68) можна записати таким чином:

$$dN_{\nu} = \frac{E_0 k_1}{hc} \lambda k Q(x) dx. \quad (3.72)$$

Для того, щоб визначити кількість фотонів N , яка поглинається усім об'ємом, що фотометрується, уздовж вісі Ox , проінтегруємо вираз (3.72) у межах x від 0 до l .

$$N = \int_0^l \frac{E_0 k_1}{hc} \lambda k Q(x) dx. \quad (3.74)$$

З усіх величин, що входять у вираз (3.74), змінною величиною в залежності від dx є тільки концентрація нітратної кислоти $Q(x)$ в даній частині довжини фотометрованого об'єму. Як випливає з закону Ламберта-Бера, можна стверджувати, що кількість молекул нітратної кислоти в об'ємі, що фотометрується, буде зменшуватися з максимального значення Q_0 на вході кислоти у фотометрований об'єм, до мінімального значення Q на його виході (напряма є зворотним до напрямку розповсюдження світла в об'ємі, що фотометрується). [188] Ця залежність (без урахування масштабу) наведена на рис.3.18.

Ця залежність достатньо точно описується рівнянням: [254]

$$Q = Q_0 \exp(-k_2(L-x)), \quad (3.75)$$

де Q_0 – концентрація нітратної кислоти на вході у фотометрований об'єм;

k_2 – постійний коефіцієнт;

L – максимальна довжина фотометрованого об'єму (довжина реактора).

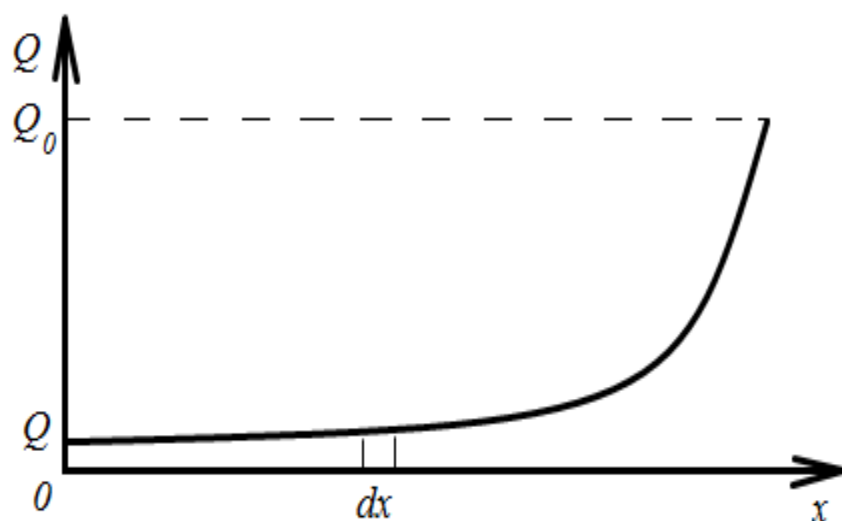


Рис. 3.18. Зміна концентрації пари нітратної кислоти в об'ємі, що фотометрується, уздовж вісі розповсюдження світла

З урахуванням (3.74) рівняння (3.73) набуде вигляду:

$$N = \int_0^l \frac{E_0 k_1}{hc} \lambda k Q_0 \exp(-k_2(L-x)) dx. \quad (3.76)$$

Винесемо постійні величини за знак інтегралу та визначимо його.

$$N = \frac{E_0 k_1}{hc} \lambda k Q_0 \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2}. \quad (3.77)$$

Визначимо концентрацію Q_0 нітратної кислоти на вході фотометрованого об'єму. Кислота у фотометрований об'єм, може вводиться або шляхом випаровування з поверхні збірника кислоти, який розташовано в середині кювети (реактора) або впорскуватися в середину фотометрованого об'єму. Спосіб введення кислоти суттєвого впливу на вигляд моделі, що розробляється, не має. Для спрощення розуміння приймемо, що кислота впорскується (розпилюється) у фотометрований об'єм, в кількості m_{HNO_3} . Концентрація кислоти Q_1 .

Визначимо число моль нітратної кислоти, яке подається у фотометрований об'єм.

$$v_{HNO_3} = \frac{m_{HNO_3} Q_1}{M_{HNO_3}}, \quad (3.78)$$

Відповідно до закону Авагадро, кількість молекул нітратної кислоти на вході фотометрованому об'ємі дорівнює:

$$N_{HNO_3} = N_A \frac{m_{HNO_3} Q_1}{M_{HNO_3}}, \quad (3.79)$$

Окрім пари нітратної кислоти у фотометрований об'єм, подається природний газ (метан) масою m_{CH_4} та водна пара масою m_{H_2O} . Кількість молекул газу та водної пари, що надходять у фотометрований об'єм, визначиться таким чином:

$$N_{CH_4} = N_A \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}}; \quad (3.80)$$

$$N_{H_2O} = N_A \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}. \quad (3.81)$$

Таким чином, концентрація пари нітратної кислоти в парогазовій суміші на вході фотометрованого об'єму визначається:

$$Q_0 = \frac{m_{HNO_3} Q_1}{m_{HNO_3} Q_1 + \frac{m_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{m_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}}. \quad (3.82)$$

З урахуванням сказаного, кількість фотонів N , яку поглинає фотометрований об'єм з довжиною хвилі, яка відповідає лінії поглинання пари нітратної кислоти, визначається:

$$N = \frac{E_0 k_1}{hc} \lambda k \frac{m_{HNO_3} Q_1}{m_{HNO_3} Q_1 + \frac{m_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{m_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2}. \quad (3.83)$$

Диференціювавши цей вираз за часом, отримаємо вираз, який характеризує швидкість поглинання фотонів об'ємом, що фотометрується:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{E_0 k_1}{hc} \lambda k \frac{m_{HNO_3} Q_1}{m_{HNO_3} Q_1 + \frac{m_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{m_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2} \right). \quad (3.84)$$

Проаналізуємо вираз (3.84). В цьому виразі всі величини в правій частині, окрім m_{CH_4} , m_{H_2O} і m_{HNO_3} , не залежать від часу. Зміна маси в часі представляє собою масову витрату реагенту у фотометрований об'єм. Таким чином, вираз (3.84) можна записати у вигляді:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{E_0 k_1}{hc} \lambda k \frac{F_{HNO_3} Q_1}{F_{HNO_3} Q_1 + \frac{F_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{F_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2}, \quad (3.85)$$

де F_{HNO_3} – масова витрата нітратної кислоти;

F_{CH_4} – масова витрата газу;

F_{H_2O} – масова витрата водної пари.

Час τ , протягом якого проводиться опромінення фотометрованому об'ємі, визначається часом перебування реакційної суміші в зоні опромінення. Останній може бути знайдений за формулою:

$$\tau = \frac{L}{v}, \quad (3.86)$$

де L – довжина фотометрованому об'ємі;

$v = \frac{F}{S}$ – лінійна швидкість реакційної суміші вздовж висі Ox (F – об'ємна витрата реакційної суміші, S – площа перетину фотометрованого об'єму).

Об'ємна витрата реакційної суміші визначається як сума об'ємних витрат реагентів:

$$F = \frac{F_{HNO_3}}{\rho_{HNO_3}} + \frac{F_{CH_4}}{\rho_{CH_4}} + \frac{F_{H_2O}}{\rho_{H_2O}}, \quad (3.87)$$

де F_{HNO_3} , F_{CH_4} , F_{H_2O} – масові витрати нітратної кислоти, газу та водної пари;

ρ_{HNO_3} , ρ_{CH_4} , ρ_{H_2O} – густини нітратної кислоти, газу та водної пари;

Густини реагентів у газовій фазі з достатнім ступенем точності можна визначити використовуючи закон Менделєєва – Клапейрона. [255]

$$\rho = \frac{PM}{RT}, \quad (3.88)$$

де P – тиск;

M – молекулярна маса реагенту;

R – універсальна газова стала;

T – температура.

Беручи до уваги (3.88), рівняння (3.87) набуде вигляду:

$$F = F_{HNO_3} \frac{RT}{PM_{HNO_3}} + F_{CH_4} \frac{RT}{PM_{CH_4}} + F_{H_2O} \frac{RT}{PM_{H_2O}} = \frac{RT}{P} \left(\frac{F_{HNO_3}}{M_{HNO_3}} + \frac{F_{CH_4}}{M_{CH_4}} + \frac{F_{H_2O}}{M_{H_2O}} \right). \quad (3.89)$$

Таким чином, час, протягом якого відбувається опромінення, визначається виразом:

$$\tau = \frac{LSP}{RT \left(\frac{F_{HNO_3}}{M_{HNO_3}} + \frac{F_{CH_4}}{M_{CH_4}} + \frac{F_{H_2O}}{M_{H_2O}} \right)}. \quad (3.90)$$

Враховуючи, що у виразі (3.69) $E_0 = P\tau$ та (3.90), вираз (3.84) набуде вигляду:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} = & \frac{Pk_1 \lambda k}{hc} \frac{LSP}{RT \left(\frac{F_{HNO_3}}{M_{HNO_3}} + \frac{F_{CH_4}}{M_{CH_4}} + \frac{F_{H_2O}}{M_{H_2O}} \right)} \times \\ & \times \frac{F_{HNO_3} Q_1}{F_{HNO_3} Q_1 + \frac{F_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{F_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2}. \end{aligned} \quad (3.91)$$

З урахуванням другого закону фотохімії, [253] можна стверджувати, що кількість фотонів, що було поглинуто, дорівнює кількості молекул нітратної кислоти, яка їх поглинула, і як наслідок з рівняння (3.68) дорівнює кількості ОН- радикалів, що утворилася. Враховуючи сказане, рівняння (3.85) набуде вигляду:

$$\frac{dN_{\bullet OH}}{dt} = \frac{Pk_1 \lambda k}{hc} \frac{LSP}{RT \left(\frac{F_{HNO_3}}{M_{HNO_3}} + \frac{F_{CH_4}}{M_{CH_4}} + \frac{F_{H_2O}}{M_{H_2O}} \right)} \times.$$

$$\times \frac{F_{HNO_3} Q_1}{F_{HNO_3} Q_1 + \frac{F_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{F_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2}. \quad (3.92)$$

Рівняння (3.92) пов'язує зміну кількості ОН- радикалів, що утворено, у часі, тобто швидкість їх утворення з основними параметрами процесу і є кінетичною моделлю процесу утворення ОН- радикалів у реакції фоторозкладу нітратної кислоти в об'ємі, що фотометрується. [266, 267]

Проаналізуємо отриману модель. Швидкість утворення ОН- радикала прямо пропорційна потужності, що випромінюються джерелом УФ- радіації на даній довжині хвилі, і залежить від часу перебування реакційної суміші в об'ємі, що фотометрується. З урахуванням того, що витрати F_{CH_4} і F_{H_2O} значно більші, ніж F_{HNO_3} (зміною знаменника можна знехтувати), можна говорити про лінійну залежність швидкості процесу утворення ОН- радикала від витрати нітратної кислоти і концентрації Q_1 вихідної кислоти. Залежність швидкості утворення ОН- радикала від довжини фотометрованого об'єму (реактора) є нелінійною. Розроблена математична модель дозволить не тільки визначити силу залежностей, які перераховані вище, але й оцінити вплив лінійної швидкості проходження парогазової суміші через реактор на швидкість утворення ОН- радикала, а, отже, визначити оптимальний час перебування в реакторі реагентів.

За результатами комп'ютерного моделювання в математичному пакеті *Maple* 14 були отримані графіки залежностей впливу зміни параметрів процесу на швидкість утворення гідроксильного радикала .

На рис. 3.19. наведена залежність швидкості утворення ОН- радикала від зміни довжини фотометрованого об'єму.

Як випливає з графіка, залежність є нелінійною. Збільшення довжини реактора більш ніж 0,3 м не призводить до збільшення кількості ОН- радикалів, що утворюються. Це пояснюється тим, що величина середнього пробігу УФ- кванту в діапазоні, що досліджується, в парах нітратної кислоти стає одного порядку з довжиною фотометрованого об'єму.

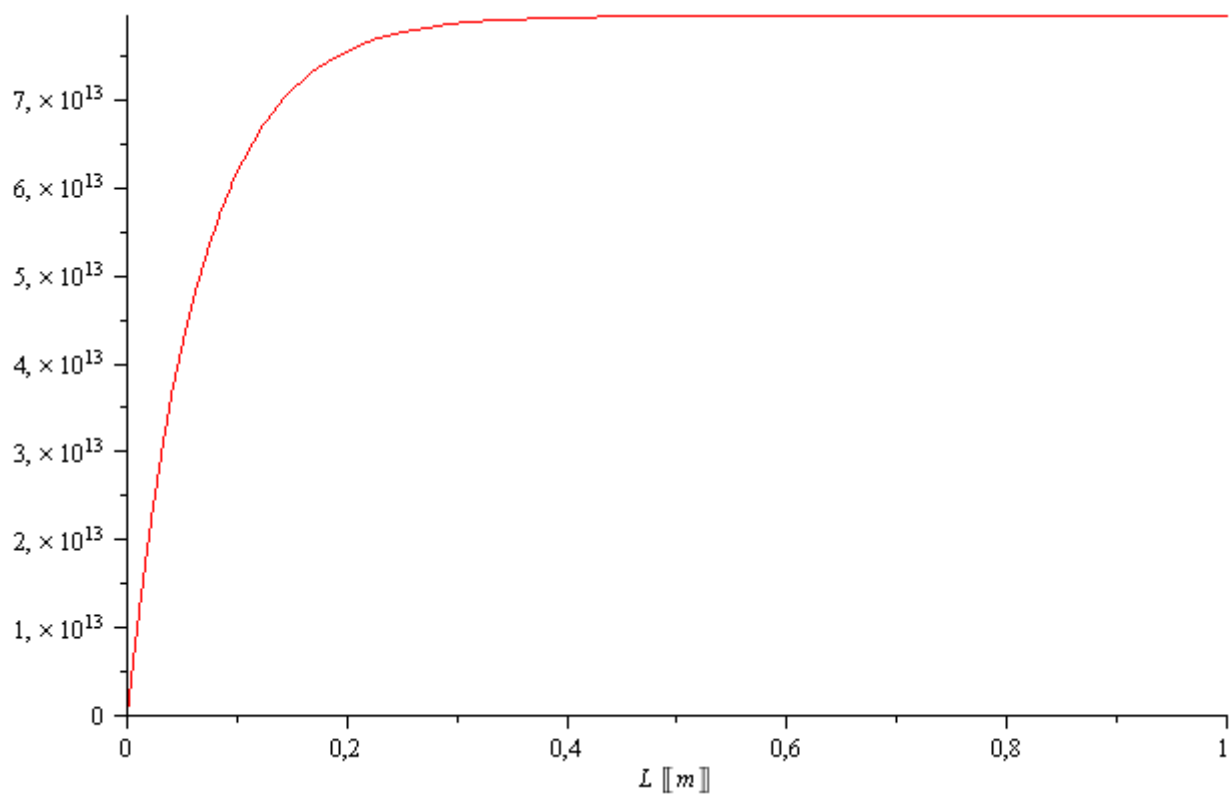


Рис. 3.19. Залежність швидкості утворення ОН- радикалів від зміни довжини фотометрованого об'єму

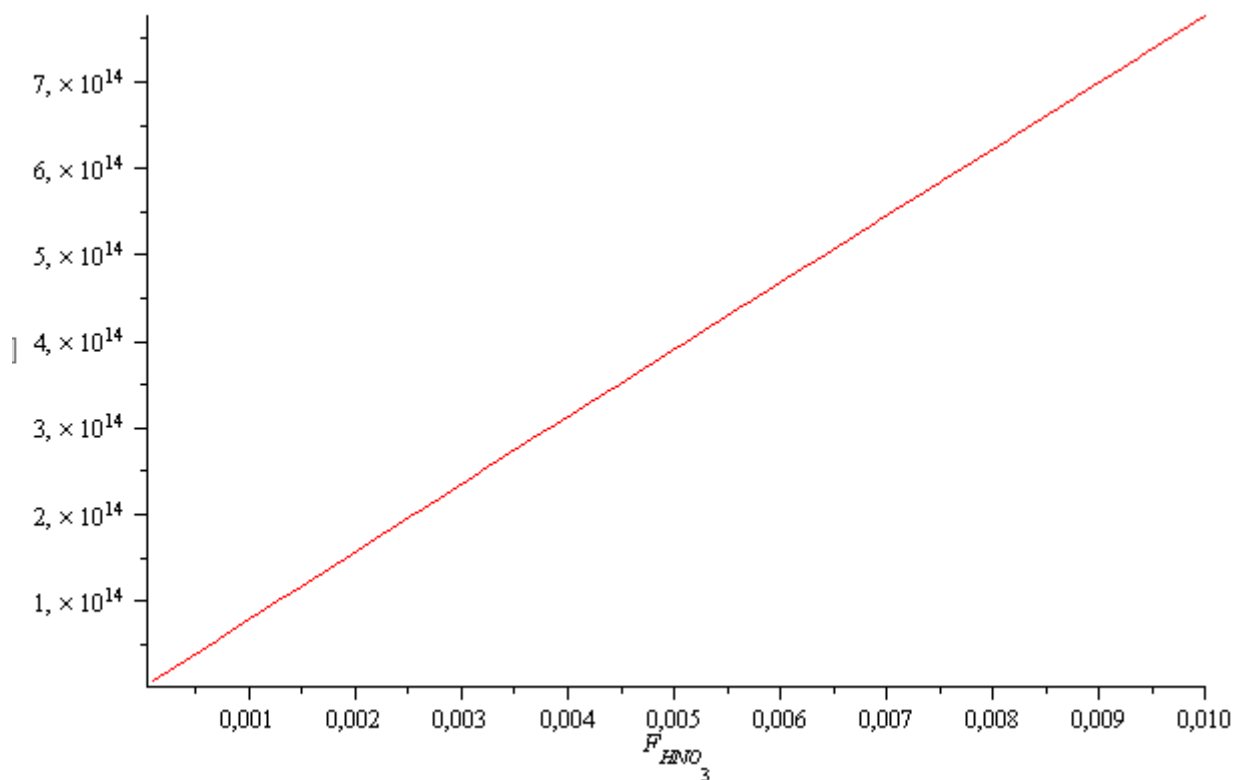


Рис. 3.20. Залежність швидкості утворення ОН- радикала від зміни витрати нітратної кислоти у фотометрований об'єм

Залежність швидкості утворення ОН- радикала від зміни витрат нітратної кислоти, газу та водної пари у фотометрований об'єм, наведені на рис. 3.20– 3.22 відповідно.

Аналізуючи графіки наведених залежностей, слід відмітити, що зміна витрати нітратної кислоти прямо пропорційна швидкості утворення ОН- радикала. Це пояснюється тим, що в умовах процесу (ці умови прийняті за початкові при моделюванні і відповідають параметрам реального експерименту), кількість фотонів, що випромінює джерело УФ- випромінювання суттєво перебільшує кількість молекул нітратної кислоти, що знаходиться в об'ємі, що фотометрується. Тому при лінійній швидкості ~ 10 мм/с всі молекули нітратної кислоти мають бути піддані впливу фотолізу.

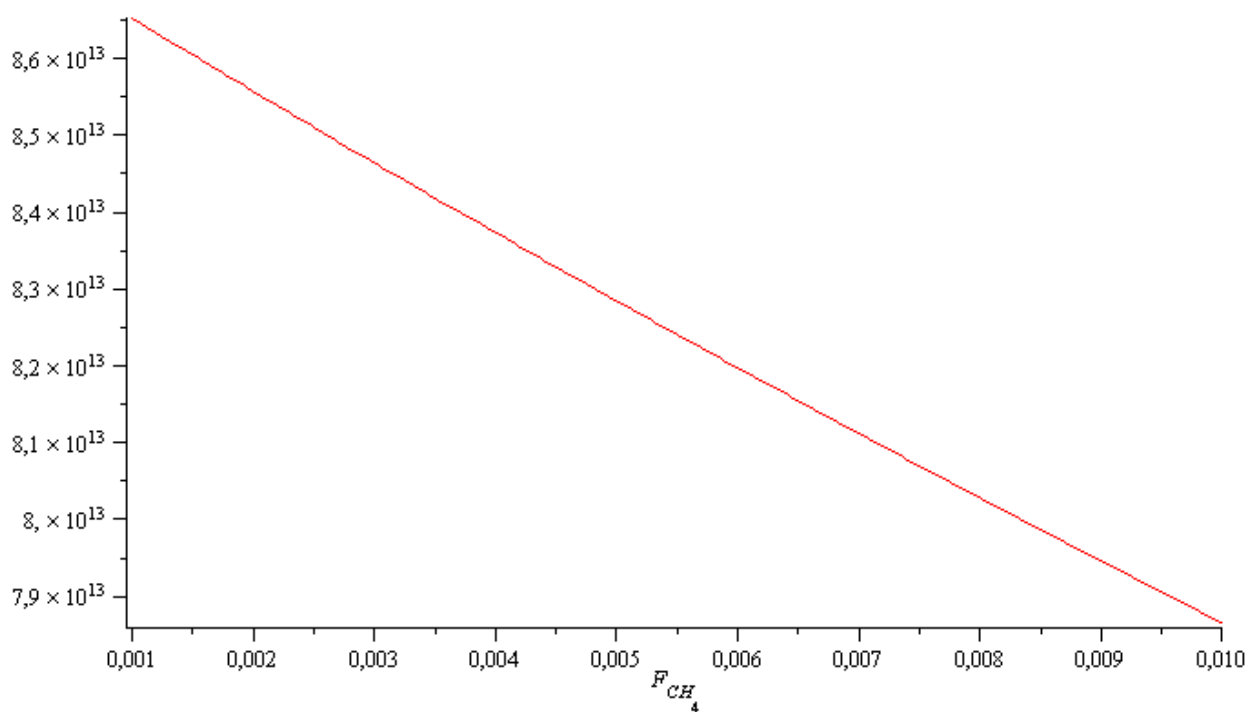


Рис. 3.21. Залежність швидкості утворення ОН- радикала від зміни витрати газу у фотометрованому об'ємі

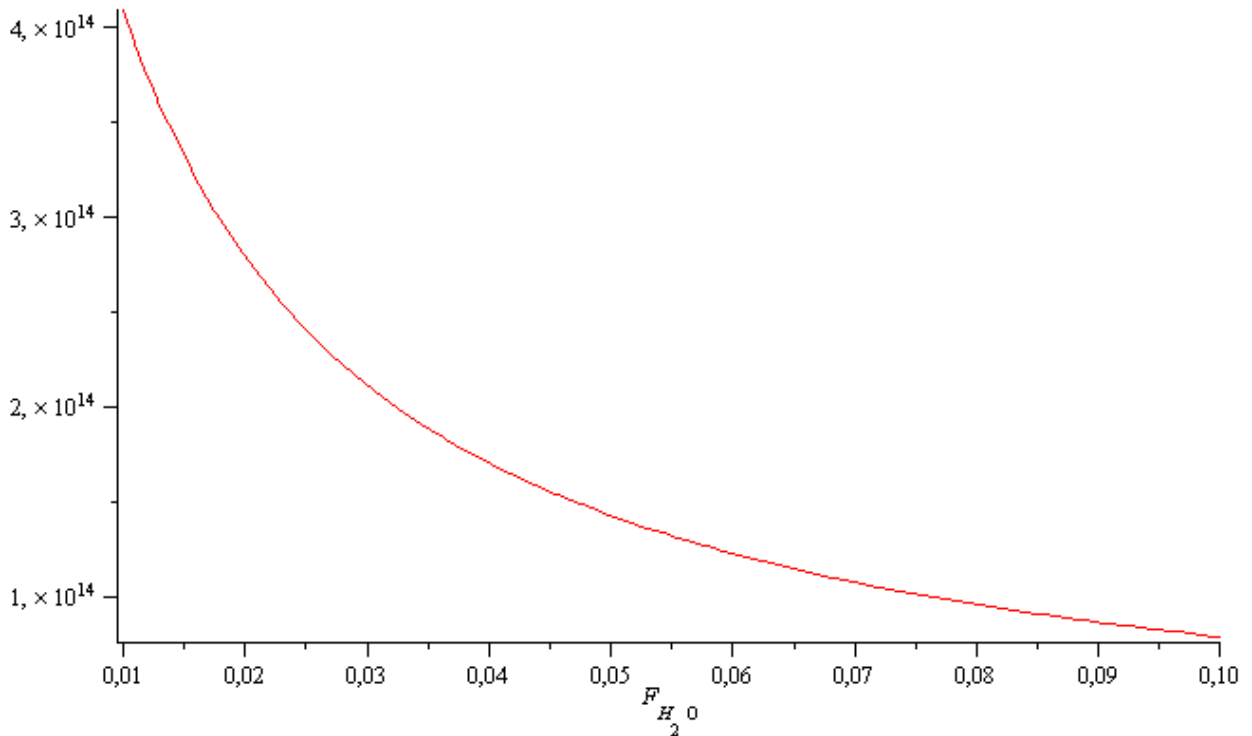


Рис. 3.22. Залежність швидкості утворення ОН- радикала від зміни витрати водної пари у фотометрованому об'ємі

Збільшення витрати газу або водної пари у фотометрованому об'ємі призводить до зменшення кількості ОН- радикалів, що утворилися за одиницю часу. Це пояснюється тим, що збільшення будь-якої з цих витрат призводить до зменшення концентрації молекул нітратної кислоти у фотометрованому об'ємі з одного боку та зменшення часу перебування реакційної суміші у фотометрованому об'ємі, з іншого боку. Слід також відмітити, що залежність має нелінійний характер.

Зміна концентрації Q_1 вихідної нітратної кислоти, яка подається у фотометрований об'єм, також впливає на кількість утворюваних ОН- радикалів в цьому об'ємі в одиницю часу. Механізм цього впливу такий самий, як і при зміні витрати кислоти. Тому графік цієї залежності не наводиться.

З наведених результатів моделювання процесу утворення ОН- радикала шляхом фотолізу парогазової суміші, що містить пару нітратної кислоти, випливає, що для збільшення кількості ОН- радикалів, що утворюються, необхідно збільшувати витрату нітратної кислоти у фотометрованому об'ємі та збільшувати потужність джерела УФ- випромінювання (в тому випадку, якщо її недостатньо). Крім того,

слід відмітити, що збільшення довжини фотометрованого об'єму, (реактора) більше 300 мм є недоцільним, так як це не призводить до зміни кількості ОН- радикалів, що утворюються.

Час перебування реакційної суміші у фотометрованому об'ємі визначається об'ємною витратою реакційної суміші. За цей час реакційна суміш отримає визначену дозу УФ- радіації. Порівняємо кількість молекул реакційної суміші, що опиниться за проміжок часу τ в об'ємі, що фотометрується, з кількістю фотонів, що випромінює джерело УФ- радіації в діапазоні, який нас цікавить (активному діапазоні), за цей же проміжок часу.

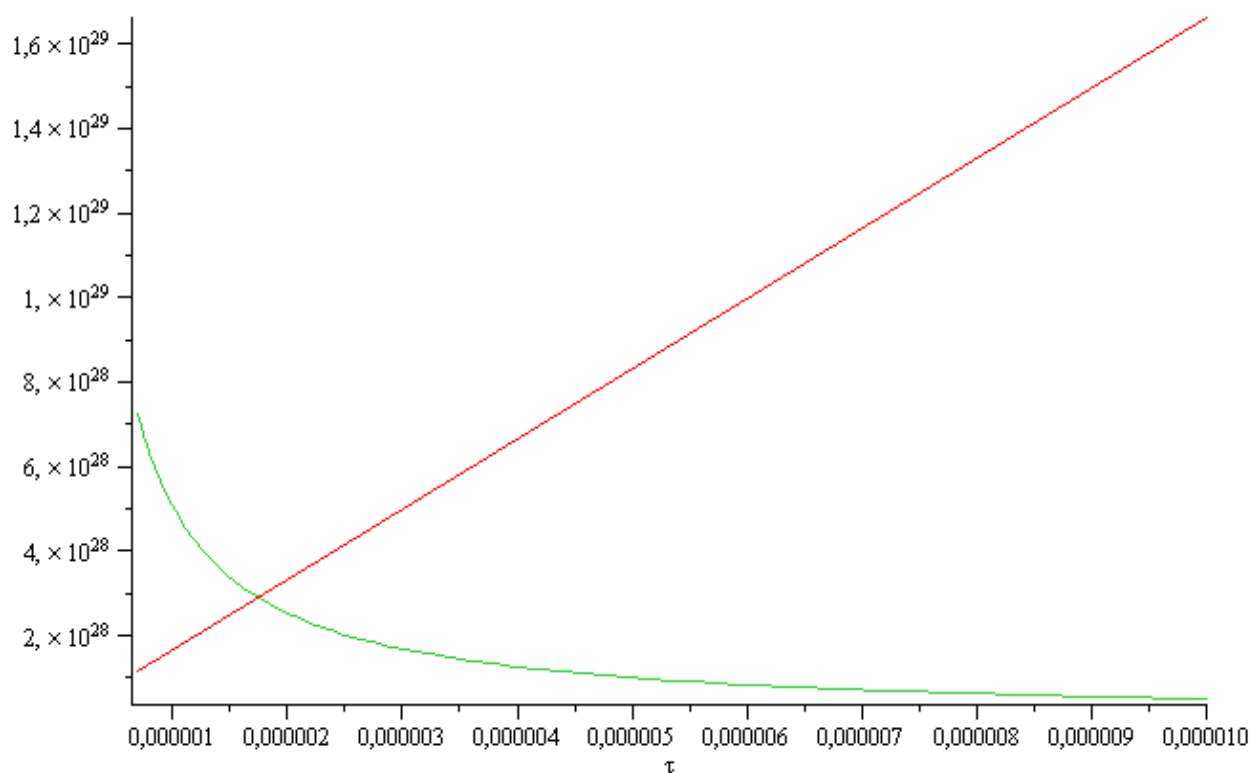


Рис. 3.23. Результат порівняння кількості молекул нітратної кислоти, що опромінюється, з кількістю квантів джерела УФ- випромінювання в активному діапазоні

В модельному прикладі в якості джерела УФ- випромінювання розглядається ртутна лампа ДРТ-100, яка має потужність випромінювання 10–13 Вт. [84] Потужність цієї лампи при $\lambda=330\text{нм}$ складає $\sim 0,1$ Вт. Як впливає з рис. 3.23, при часі перебування газової суміші в опромінюваному об'ємі порядку $\tau=2 \cdot 10^{-6}$ с кількість

фотонів, що випромінюється джерелом в активному діапазоні, та кількість молекул нітратної кислоти, яка опиниться в об'ємі, що фотометрується, стають однаковими. При довжині фотометрованого об'єму в 300 мм та діаметрі в 150 мм, витрата реакційної суміші, яка пройде довжину реактора за цей час, складає 2650 м³/с. При цьому лінійна швидкість руху реакційної суміші складе 1.5·10⁵ м/с. Зрозуміло, що така швидкість в реальних установках є недосяжною.

Виходячи зі сказаного, можна зробити висновок, що потужності джерела випромінювання цілком достатньо для проведення процесу фотолізу нітратної кислоти.

3.9. Розробка математичної моделі процесу утворення радикала •NO₂ при фотолізі нітратної кислоти.

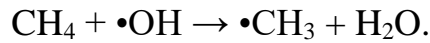
Другим продуктом фотолізу нітратної кислоти в УФ-діапазоні (λ = 330нм) є радикал •NO₂. Механізм його утворення такий самий як і ОН-радикала. Математична модель процесу утворення радикала •NO₂ має вигляд:

$$\frac{dN_{\bullet NO_2}}{dt} = \frac{Pk_1 \lambda k}{hc} \frac{LSP}{RT \left(\frac{F_{HNO_3}}{M_{HNO_3}} + \frac{F_{CH_4}}{M_{CH_4}} + \frac{F_{H_2O}}{M_{H_2O}} \right)} \times \frac{F_{HNO_3} Q_1}{F_{HNO_3} Q_1 + \frac{F_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{F_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2} \quad (3.93)$$

Графіки залежностей швидкості утворення радикала •NO₂ від параметрів процесу мають такий саме вигляд, як і для ОН-радикала.

3.10. Розробка математичної моделі процесу утворення метанолу.

Відповідно до запропонованого механізму процесу отримання метанолу методом фотоавтокаталітичної конверсії метану, друга стадія процесу полягає в активації молекули метану гідроксильним радикалом за рівнянням(3.37):



Як впливає з рівняння реакції, один гідроксильний радикал активує одну молекулу метану. Однак стверджувати, що всі гідроксильні радикали, що утворилися внаслідок фотолізу нітратної кислоти, вступають у взаємодію з молекулами метану не можна, тому що процес відбувається у газовій фазі і відстань між молекулами, що реагують, та частинками є суттєвою. Більша частина гідроксильних радикалів, утворюваних при фотолізі нітратної кислоти, погібає на металічних стінках реактора. Для того, щоб оцінити кількість OH- радикалів, які вступають у взаємодію з молекулами метану, введемо в розроблену модель (3.92) коефіцієнт k_3 .

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\cdot\text{OH}}'}{dt} = & \frac{Pk_1\lambda k k_3}{hc} \frac{LSP}{RT \left(\frac{F_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{HNO}_3}} + \frac{F_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}} + \frac{F_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \right)} \times \\ & \times \frac{F_{\text{HNO}_3} Q_1}{F_{\text{HNO}_3} Q_1 + \frac{F_{\text{CH}_4} M_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{CH}_4}} + \frac{F_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2}. \end{aligned} \quad (3.94)$$

Значення цього коефіцієнту може бути визначено шляхом співставлення математичної моделі, що розробляється, з експериментом.

Відповідно до рівняння реакції кількість метильних радикалів $\cdot\text{CH}_3$, що утворюється, буде дорівнювати кількості OH- радикалів, що вступили в реакцію.

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\cdot\text{CH}_3}'}{dt} = & \frac{Pk_1\lambda k k_3}{hc} \frac{LSP}{RT \left(\frac{F_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{HNO}_3}} + \frac{F_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}} + \frac{F_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \right)} \times \\ & \times \frac{F_{\text{HNO}_3} Q_1}{F_{\text{HNO}_3} Q_1 + \frac{F_{\text{CH}_4} M_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{CH}_4}} + \frac{F_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2}. \end{aligned} \quad (3.95)$$

Зі сказаного можна зробити такі висновки. Швидкість утворення ОН- радикала прямо пропорційна енергії, яка випромінюється джерелом УФ- випромінювання на відповідній довжині хвилі, а відповідно, залежить від потужності джерела випромінювання. З урахуванням того, що витрати F_{CH_4} і F_{H_2O} значно більші від витрати F_{HNO_3} (змінюю у знаменнику можна нехтувати), можна казати про лінійну залежність швидкості процесу утворення ОН- радикала від витрати нітратної кислоти F_{HNO_3} та концентрації вихідної кислоти Q_1 . Залежність швидкості утворення ОН- радикала довжини фотометрованого об'єму (реактора) є нелінійною. Вона має експоненційний характер. Враховуючи цю залежність, можна визначити оптимальні розміри реактора для кожного конкретного випадку.

Розроблена модель, дозволить не тільки визначити ці залежності, але і вплив швидкості проходження газової суміші крізь реактор на швидкість утворення ОН- радикала, тобто визначити оптимальний час знаходження реагентів в реакторі.

Висновки до розділу 3

На підставі квантово-хімічних розрахунків показано, що ОН- радикал є найбільш ефективним активатором алканів. Так, наприклад, енергія активації метану складає всього 15 кДж/моль. На підставі цього явища запропоновано та теоретично обґрунтовано процес прямої фотоавтокаталітичної конверсії алканів в метанол у «м'яких» умовах та процес кавітаційної конверсії алканів в КМП.

Теоретично доведено можливість прямої конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах фотоавтокаталітичним способом. В якості джерела гідроксильних радикалів запропоновано використати процес фотодисоціації пари нітратної кислоти, який відбувається в близькому УФ- діапазоні ($\lambda \sim 330$ нм). Встановлено, що процес складається з чотирьох стадій та має автокаталітичний характер. Показано, що ефективним акцептором гідрогену в цьому процесі є діоксид нітрогену. Використання діоксиду нітрогену дозволяє майже на порядок зменшити енергію активації реакції синтезу метанолу з $E_a = 145,9$ кДж/моль до $E_a = 16,4$ кДж/моль.

Теоретично обґрунтований спосіб окислення ПБГ в метанол у «м'яких» умовах з використанням енергії опромінення у видимій частині спектру ($\lambda \sim 420$ нм). В якості джерела гідроксильних радикалів запропоновано використати процес взаємодії фотозбудженої молекули діоксиду нітрогену з молекулою води. Доведено, що в процесі прямої конверсії ПБГ може утворюватися тільки метанол, так як час життя метильного радикала в тисячі разів більший за час життя радикала C_nH_{2n+1} (при $n \geq 2$).

Для представників класу насичених вуглеводнів (алкани), які за нормальних умов є рідинами ($C_5 - C_{10}$), запропоновано процес, в основу якого покладено генерування радикала ОН шляхом динамічної кавітації перекису водню. При здійсненні цього процесу високооктанові КМП утворюються безпосередньо з алканів, що входять у склад, наприклад, бензину. Цей процес може бути розглянутий як спосіб покращення якості моторних палив, зокрема бензину, шляхом підвищення його ОЧ.

Надано теоретичне обґрунтування процесу азотфіксації в парі перекису водню («ефект Нагієва»). Показано, що гідроксильний радикал відіграє ключову роль

в цьому процесі, дозволяючи отримати пероксидний радикал при взаємодії з молекулою води. Тримолекулярна реакція двох пероксильних радикалів з молекулою азоту можлива тільки в тому випадку, якщо ці радикали знаходяться у збудженому стані. Перевести пероксидний радикал у збуджений стан можливо через взаємодію з синглетним киснем в запропонованій системі.

Таким чином в розділі 3 дисертації запропоновані та теоретично обґрунтовані процеси:

- прямої конверсії алканів в метанол у «м'яких» умовах фотоавтокаталітичним способом, використовуючи енергію УФ- випромінювання;
- прямої конверсії алканів в метанол у «м'яких» умовах фотоавтокаталітичним способом, використовуючи енергію видимого випромінювання;
- прямої конверсії алканів, що за нормальних умов є рідинами, в високооктанові КМП кавітаційним способом;
- фіксації атмосферного азоту з подальшим отриманням нітратної кислоти, що є каталізатором в процесі фотоавтокаталітичної конверсії алканів в метанол.

Всі ці процеси поєднує використання в якості активатора молекули алкану гідроксильного радикала. Реалізація цих процесів дозволить отримувати метанол в тому числі і як КМП і як сировину для виготовлення інших КМП таких як ДМЕ та МТБЕ, більш простим та дешевим способом з доступної в Україні сировини: ШМ [268], попутного та нафтового газу, БГ, прямогоного бензину, а, відповідно, зменшити енергозалежність України та зменшити вартість палива на вітчизняному ринку, забезпечивши при цьому його високу якість.

Результати роботи, які наведені в розділі 3, відображені в таких публікаціях:

1. Целіщев Олексій Прямий синтез метанолу в кавітаційному полі / Олексій Целіщев, Марина 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. (Особистий внесок – приймав участь в створенні установки, проведенні експерименту, узагальненні результатів та в написанні статті).

2. Физико-химические основы фотоавтокаталитического процесса окисления метана в метанол / А. Б. Целищев, О. И. Захарова, М. Г. Лория, И. И. Захаров // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – №4. – С. 43–55. (Особистий внесок – приймав участь в розрахунках, в створенні експериментальної установки, в проведенні експерименту, в написанні статті).
3. Целищев О. Б. Розробка математичної моделі генератора гідроксильних радикалів / О. Б. Целищев // Вісник національного технічного університету «ХПІ». – 2010. – №22. – С.80–88.
4. Целищев О. Б. Фотоавтокаталітична конверсія метану в метанол. Реактор для проведення процесу. / О. Б. Целищев // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 4. – С. 8–11.
5. Кінетика процесу генерації гідроксильних радикалів / І. І. Захаров, О. Б. Целищев, О. І. Захарова, М. Г. Лорія, А. В. Філончук // Вісник ВПІ. – 2010. – № 6. – С. 23–28. (Особистий внесок – приймав участь у створенні моделей, в розрахунках, в аналізі результатів, в написанні статті).
6. Прямая переработка пропан-бутановой фракции в метанол фотоавтокаталитическим методом / М. Г. Лория, А. В. Філончук, І. І. Захаров, О. Б. Целищев, Є. Ю. Черноусов // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 3. – С. 15 – 19. (Особистий внесок – аналітичний огляд, прийняв участь в розробці механізмів процесу, в створенні лабораторної установки, в написанні статті).
7. Новый способ производства нитратной кислоты – репродукция HNO_3 / І. І. Захаров, О. Б. Целищев, М. Г. Лория, К. О. Тюльпінов // Хімічна промисловість України. – 2013. – №2 (115). – С. 47 – 50. (Особистий внесок – прийняв участь в розрахунках, в створенні конструкції реактора, в проведенні експерименту, в написанні статті).
8. Моторные топлива. Кавитационный способ повышения их качества / А. Б. Целищев, И. И. Захаров, М. Г. Лория, П. И. Елисеев, В. А. Носач, А. А. Иджагбуджи // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 2(121). – С. 39–42. (Особистий внесок – аналітичний огляд, розробка реактора і лабораторної установки, прийняв участь у написанні статті).

9. Разработка и исследование способа переработки пропан-бутанового газа в метанол / А. Б. Целищев, М. Г. Лория, П. И. Елисеев, В. А. Носач, А. А. Иджагбуджи, Р. Н. Федотов // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – №6/6 (78). – С. 48 – 52. (Особистий внесок – прийняв участь у розробці способу, у розрахунках, в написанні статті).
10. 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. (Особистий внесок – прийняв участь в розрахунках, в написанні статті).
11. Photochemical Water Decomposition in the Presence of Nitrogen Dioxide in Troposphere: Density Functional Study with a Symmetrized Kohn-Sham Formalism / B. F. Minaev, I. I. Zakharov, A. B. Tselishev, A. V. Filonchok, A. V. Shevchenko // ChemPhysChem. – 2010. – Vol. 11. – Issue 18, DOI: 10.1002/cphc.201000440. – P. 4028 – 4034. (Особистий внесок – прийняв участь в розрахунках, в формуванні висновків, в написанні статті).
12. 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. (Особистий внесок – прийняв участь в розрахунках, в написанні статті).
13. Ecologically Pure Technology for the Direct Oxidation of Molecular Nitrogen to Nitric Acid / I. I. Zakharov, A. A. Ijagbuji, A. B. Tselishev, M. G. Loriya, V. V. Volrov, R. N. Fedotov, K. A. Tyulpinov // Nova Science Publishers, Inc. Advances in Quantum System Research. Editor: Zoheir Ezziane. – 2014. – P. 253–271. (Особистий внесок – прийняв участь в розрахунках, в розробці технології, в написанні статті).
14. 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. (Особистий внесок – прийняв участь в

- розробці механізму процесу, в розробці експериментальної установки, в розрахунках, в написанні статті).
15. 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. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці методу, в розробці експериментальної установки, в розрахунках, в проведенні експерименту, в написанні статті).
 16. The new pathway for methanol synthesis: Generation of methyl radicals from alkanes / I. I. Zakharov, A. A. Ijagbuji, A. B. Tselishev, M. G. Loriya, R. N. Fedotov // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2015. -№ 3. – P. 405 – 412. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці процесу, в розробці експериментальної установки, в розрахунках, в написанні статті).
 17. Transformation of n-alkanes of gasoline into components of motor fuels in cavitation field / O. B. Tselishev, M. H. Loria, S. V. Boichenko, V. O. Nosach, I. O. Shkilniuk // *TEKA. COMMISSION OF MOTORIZATION AND ENERGETICS IN AGRICULTURE*. – 2017. – Vol. – 17. – № 2. – P. 25 – 30. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці експериментальної установки, в проведенні експерименту, в написанні статті).
 18. 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. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці експериментальної установки, в проведенні експерименту, узагальненні результатів та в формуванні висновків, в написанні статті).
 19. Пат. 59190А Україна МКВ С07С31/02, С07С31/04, С07С29/48. Спосіб отримання метанолу та інших алифатичних спиртів / Д. М. Головка, В. В. Єрмоленко, В. В. Мілоцький, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія. – Заявл. 10.07.03; Опубл. 15.08.2003. Бюл. 8. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
 20. Пат. РФ на изобретение № 2265585 МКВ В01J12/00, С07С5/02, С07С6/00. Спосіб получения метанола и других алифатических спиртов / Д. Н. Головка,

- В. В. Милоцкий, В. В. Ермоленко, М. Г. Лория, А. Б. Целищев. – Заявл. 10.07.03; Опубл. 10.12.2005. Бюл. 34. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
21. Пат. 17630 Україна МКВ С07С31/00, С07С29/00. Спосіб отримання фенолу та нафтолу / О. Б. Целищев, Р. В. Мілоцький, М. Г. Лория, А. Й. Яворський. – Заявл. 20.02.06; Опубл. 16.10.2006. Бюл. 10. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
22. 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. Лория, М. В. Кошовець, А. В. Філончук, О. І. Захарова. – Заявл. 21.06.10; Опубл. 25.01.2011, Бюл. 2. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
23. Пат. 104812 Україна С07С31/00 Спосіб отримання метанолу та інших кисеньвмісних сполук / О. Б. Целищев, М. В. Кошовець, В. О. Носач, С. О. Голосов, М. Г. Лория, М. І. Азаров, П. Й. Єлісеєв. – Заявл. 25. 06. 10; Опубл. 25.02.2011. Бюл. 4. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
24. Пат. 81946 Україна МКВ С01В 21/40 (2006.01) Спосіб виробництва нітратної кислоти / І. І. Захаров, О. Д. Тюльпінов, О. Б. Целищев, М. Г. Лория, Т. П. Ліщішина, Р. М. Федотов, К. О. Тюльпінов – Заявл. 25. 02. 13; Опубл. 10.07.2013. Бюл. 13. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
25. Пат. 93478 Україна МКВ С07С29/50. Спосіб одержання метанолу / О. Д. Тюльпінов, А. А. Іджагбуджі, Д. О. Тюльпінов, Р. М. Федотов, М. Г. Лория, О. Б. Целищев. – Заявл. 23. 12. 13; Опубл. 10.10.2014. Бюл. 19. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
26. Физико-химические основы процесса конверсии метана в метанол в «мягких» условиях / А. Б.Целищев, О. И. Захарова, М. Г. Лория, И. И. Захаров / Interna-

- tional Conference «Modern problems of physical chemistry» 14 – 16 september 2009. – Donetsk. – p. 106 – 107.
27. Исследование механизма реакций фотоавтокаталитического 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. – м. Северодонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Частина II – С. 65–68.
28. 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.
29. Дослідження механізму реакцій окислення метану в метанол фотоавтокаталітичним методом / А. В. Філончук, І. І. Захаров, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія / Матеріали I Української конференції «Реакції окиснення. Наука і технології» 6 – 8 вересня 2010 р. – м. Рубіжне. – 2010. – С. 70 – 72.
30. Квантово-химическое исследование механизма фотоавтокаталитического процесса окисления метана в метанол / А. Б. Целищев, И. И. Захаров, О. И. Захарова, М. Г. Лория / Тези доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технології і сталий розвиток» 12 – 15 травня 2010 р. – м. Київ. – 2010. – С. 30–32.
40. 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. – м. Туапсе. – с.56.
41. Фотоавтокаталітичне окиснення пропан-бутанової фракції в метанол / М. Г. Лорія, І. І. Захаров, О. Б. Целіщев та ін. // ВНТУ III з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology-2011). – 21–24 вересня 2011. Збірник наукових статей. – 2011. – Т. 2. – С. 348–350.
42. Захаров І. І. Пряме перетворення пропан-бутанового газу в метанол / І. І. Захаров, М. Г. Лорія, О. Б. Целіщев / 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.
43. Черноусов Є. Ю. Новітня технологія одержання метанолу / Є. 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. – м. Сєверодонецьк. – 2011. – 120–122.
44. 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. – м. Сєверодонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Частина I – С. 53–54.
45. Квантово-химическое моделирование активации молекулярного азота в присутствии перекиси водорода / И. И. Захаров, М. Г. Лория, А. Б. Целищев, Б. Ф. Минаев / Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку: Збірник наукових статей Третьої міжнар. Наук.-практ. Конф. – Київ – Рубіжне: НТУУ «КПІ». – 2012. – С. 21–24.
46. 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.
47. Захаров И. И. Новый способ окисления атмосферного азота / И. И. 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.
48. Motor fuel: cavitation method for improving its quality / A. A. Ijagbuji, M. G. Loriya, R. I. Afanasivski, A. B. Tselishev / Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Технологія 2015» 17 – 18 квітня 2015 р. – м. Сєверодонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Частина I. – С. 46–49.

РОЗДІЛ 4

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРЯМОЇ КАВІТАЦІЙНОЇ КОНВЕРСІЇ *n*-АЛКАНІВ В КМП

Метою проведення експериментальних досліджень прямої кавітаційної конверсії *n*-алканів в КМП, у тому числі і в метанол, є підтвердження розробленого в розділі 3 теоретичного обґрунтування цього процесу та встановлення впливу зміни параметрів процесу на ступінь конверсії алканів в метанол (концентрації метанолу на виході установки). Для того, щоб визначити ці параметри, слід провести аналіз технологічного процесу прямої кавітаційної конверсії алканів в метанол як об'єкту керування. [266, 267] Вихідними параметрами цього процесу, безумовно, є концентрація метанолу в розчині на виході установки або ступінь конверсії алкану в метанол та інші КМП. Регулюючими параметрами є витрата розчину перекису водню, витрата алкану на конверсію. До збурюючих параметрів слід віднести: тиск на виході насоса високого тиску, концентрація перекису водню у водному розчині, співвідношення витрат алкан – розчин перекису водню.

4.1. Аналіз технологічного процесу кавітаційної конверсії *n*-алканів в КМП.

Результатом аналізу технологічного процесу як об'єкту керування є інформаційно-логічна схема. Розглянемо кавітаційну конверсію *n*-алканів в КМП на прикладі конверсії алканів в метанол. Інформаційно-логічна схема процесу прямої конверсії алканів в метанол наведена на рис. 4.1.

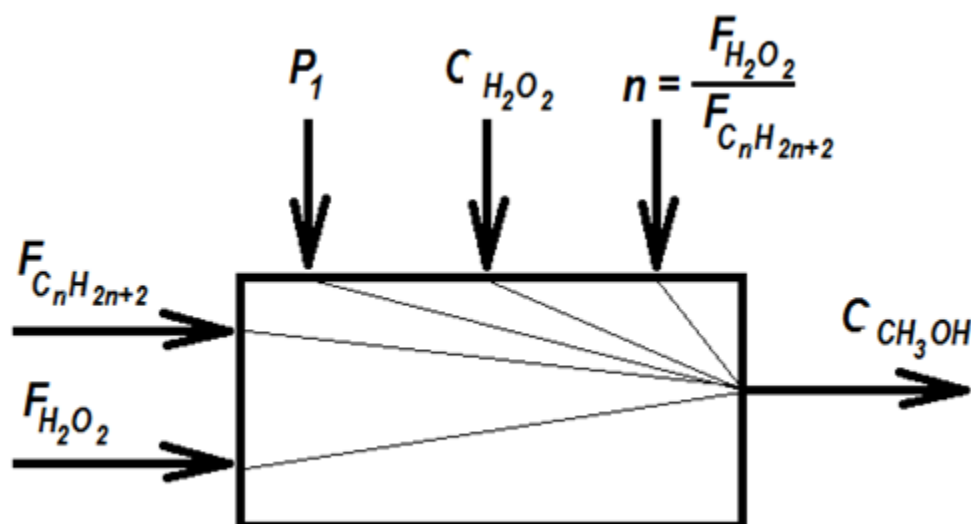


Рис. 4.1. Інформаційно-логічна схема прямої кавітаційної конверсії алканів в метанол

Як випливає з проведеного аналізу, процес прямої конверсії алканів в метанол є одномірним. Для дослідження цього процесу слід стабілізувати всі регулюючі та збуджуючі параметри. Після цього змінювати тільки один із цих параметрів у межах досліджуваного діапазону з певним кроком, фіксуючи при цьому значення вихідного параметра.

Експеримент проводився в такий спосіб. Розчин перекису водню із заздалегідь заданою концентрацією насосом високого тиску подавався в кавітаційний реактор. Туди ж подавався ПГ або ПБГ. Витрата розчину перекису водню становила 3,5 л/хв. Витрата ПГ або ПБГ змінювалася в діапазоні від 0 до 0,1 нм³/хв. Тиск на вході в реактор (перед форсункою) змінювався в діапазоні від 0 до 30 МПа. У реакційній зоні кавітаційного реактора відбуваються процеси, механізм яких описано в розділі 3. Продукти реакції піддавали хроматографічному аналізу.

4.2. Експериментальне дослідження прямої кавітаційної конверсії ПГ в метанол.

Експеримент проводився в такий спосіб. Розчин перекису водню із заздалегідь заданою концентрацією насосом високого тиску подавався в кавітаційний реактор. Туди ж подавався ПГ. Витрата розчину перекису водню становила 3,5 л/хв.

Витрата ПГ змінювалася в діапазоні від 0 до 0,1 $\text{м}^3/\text{хв}$. Тиск на вході в реактор (перед форсункою) змінювався в діапазоні від 0 до 30 МПа. У реакційній зоні кавітаційного реактора відбуваються процеси, механізм яких описано в розділі 3. Продукти реакції піддавали хроматографічному аналізу.

Залежності концентрації утворюваного метанолу в результаті кавітаційної конверсії ПГ від тиску, з яким подається розчин перекису водню в реактор, для різних концентрацій розчину перекису водню наведено на рис. 4.2.

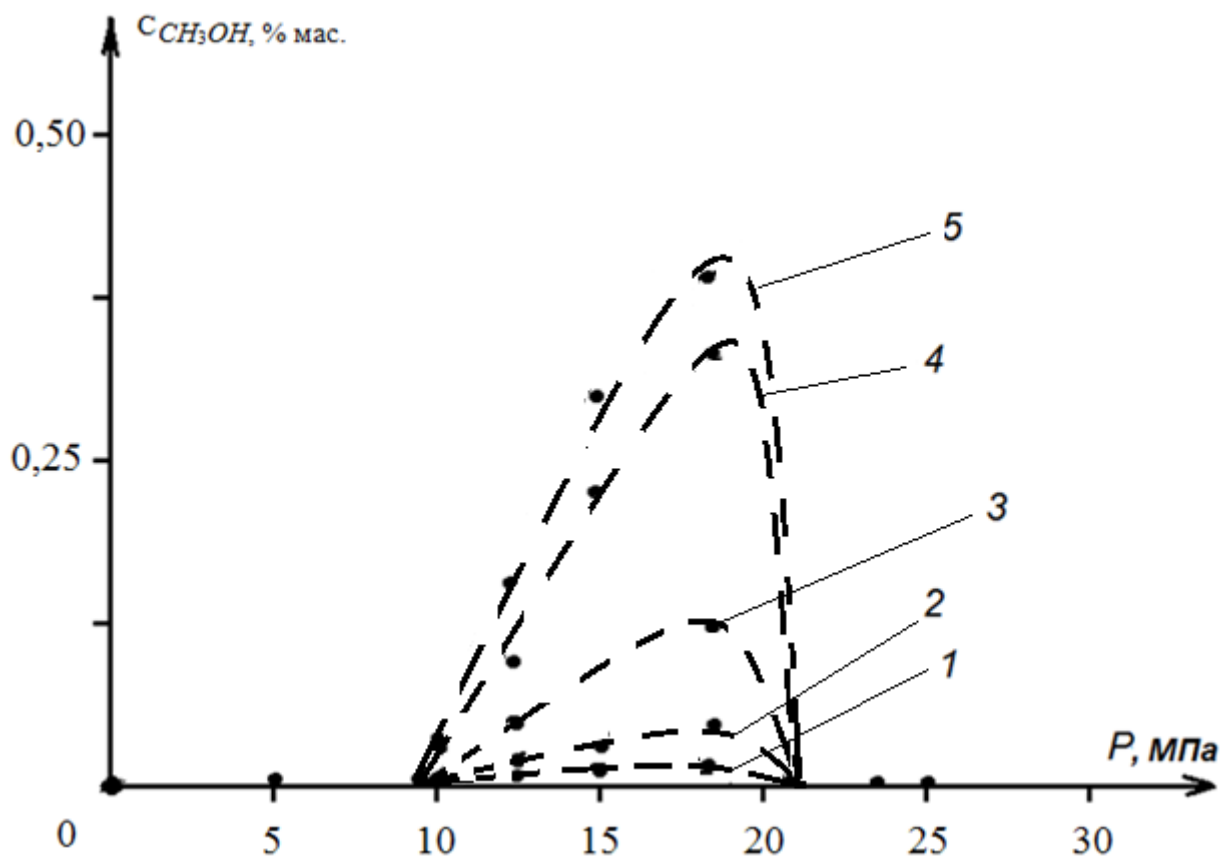


Рис. 4.2. Залежність концентрації утворюваного метанолу від тиску:

(витрата ПГ – 100 л/хв; витрата розчину перекису водню – 3,5 л/хв)

1 – $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0\%$; 2 – $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$; 3 – $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 5\%$; 4 – $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 10\%$;

5 – $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 20\%$

Аналізуючи отримані залежності, можна зробити такі висновки. При тиску нижче 9 МПа метанол на виході установки не утворюється і ніяких змін у розчині перекису водню і в ПГ не відбувається. Пояснюється це тим, що при тиску нижче

9 МПа перед форсункою, швидкість потоку у форсунці не перевищує 140 м/с, тобто за форсункою не досягаються умови, за яких починається кавітація. А, отже, не відбувається розкладання перекису водню на гідроксильні радикали і, як наслідок, не відбувається утворення метанолу за описаним в розділі 3 механізмом. При збільшенні тиску перед форсункою вище 9 МПа в продуктах реакції з'являється метанол. Концентрація утворюваного метанолу в результаті кавітаційної конверсії ПГ, збільшується при збільшенні тиску до 19 – 20 МПа. Пояснюється це тим, що за форсункою створюються умови для кавітації, і цей процес протікає більш повно. Подальше збільшення тиску призводить до зворотного ефекту. Концентрація утворюваного метанолу в результаті конверсії ПГ в метанол, зменшується. При тиску більше 21 МПа концентрація утворюваного метанолу дорівнюється 0. Пояснюється це тим, що при дроселюванні з такого тиску відбувається скипання розчину перекису водню, і при тиску більше 21 МПа весь потік розчину перекису водню перетворюється в пару. Максимальна концентрація метанолу у водному розчині на виході установки, якої вдалося досягти в ході експериментальних досліджень, склала $\sim 0,4\%$. [269, 270]

На вихід метанолу впливає й концентрація перекису водню у водному розчині. Як випливає з експериментальних даних, збільшення концентрації перекису водню у вихідному розчині, який подається в кавітаційний реактор, до 20% приводить до істотного росту концентрації утворюваного метанолу. При подальшому збільшенні концентрації перекису водню у вихідному розчині, збільшення концентрації метанолу відбувається не так помітно.

Слід зазначити, що зміна витрати ПГ в два рази у бік збільшення та зменшення практично не вплинула на вихід метанолу. З цього можна зробити висновок, що концентрація метанолу на виході установки, а отже і ступінь конверсії ПГ в метанол, залежить від ефективності роботи генератора гідроксильного радикала.

Ступінь конверсії ПГ в метанол також невелика й становить $K \sim 10\%$.

З урахуванням того, що змін у складі вихідного газу майже не відбувається, газ, що пройшов через кавітаційну установку, можна використовувати повторно

тобто доцільно розглядати технологічну схему з рециклом і по ПГ, і по розчину перекису водню.

Результати дослідження прямої кавітаційної конверсії ПГ в метанол для різних концентрацій перекису водню при тиску перед форсункою 19 МПа та витраті розчину перекису водню 3,5 л/хв. та витраті ПГ 0,1 нм³/хв. наведені в таблиці 4.1. Як впливає з аналізу експериментальних даних, кількість перекису водню, що розклалася внаслідок кавітації суттєво перебільшує кількість утвореного метанолу. Пояснюється це тим, що гідроксильний радикал, який утворюється внаслідок кавітаційного впливу, реагує з будь-якою молекулою з найближчого оточення. В тому числі із матеріалом реактора. Це пояснює сліди корозії, що виникають на внутрішніх стінках реактора.

Таблиця 4.1.

Ступінь конверсії ПГ в метанол
(у перерахунку на 1 хвилину роботи установки)

Концентрація вихідного розчину H ₂ O ₂	Концентрація метанолу на виході установки, %	Кількість утвореного метанолу, г	Кількість H ₂ O ₂ , яка розклалася, г	Витрата H ₂ O ₂ , %	Ступінь конверсії <i>K</i> ПГ в метанол, %
0	0,01	0,34	-	-	0,24
3	0,03	1,05	3,8	3,6	0,74
5	0,12	4,20	9,7	5,5	2,95
10	0,35	12,25	17,3	4,9	8,60
20	0,39	13,65	18,5	2,6	9,59

Аналізуючи результати досліджень прямої кавітаційної конверсії ПГ в метанол, які систематизовано в табл. 4.1., можна побудувати залежність ступеня конверсії ПГ від концентрації перекису водню у вихідному водному розчині. Ступінь конверсії *K* визначалася, як відношення кількості молів утвореного метанолу в процесі конверсії, до кількості молів ПГ, що надходить в реактор. Ця залежність наведена на рис. 4.3.

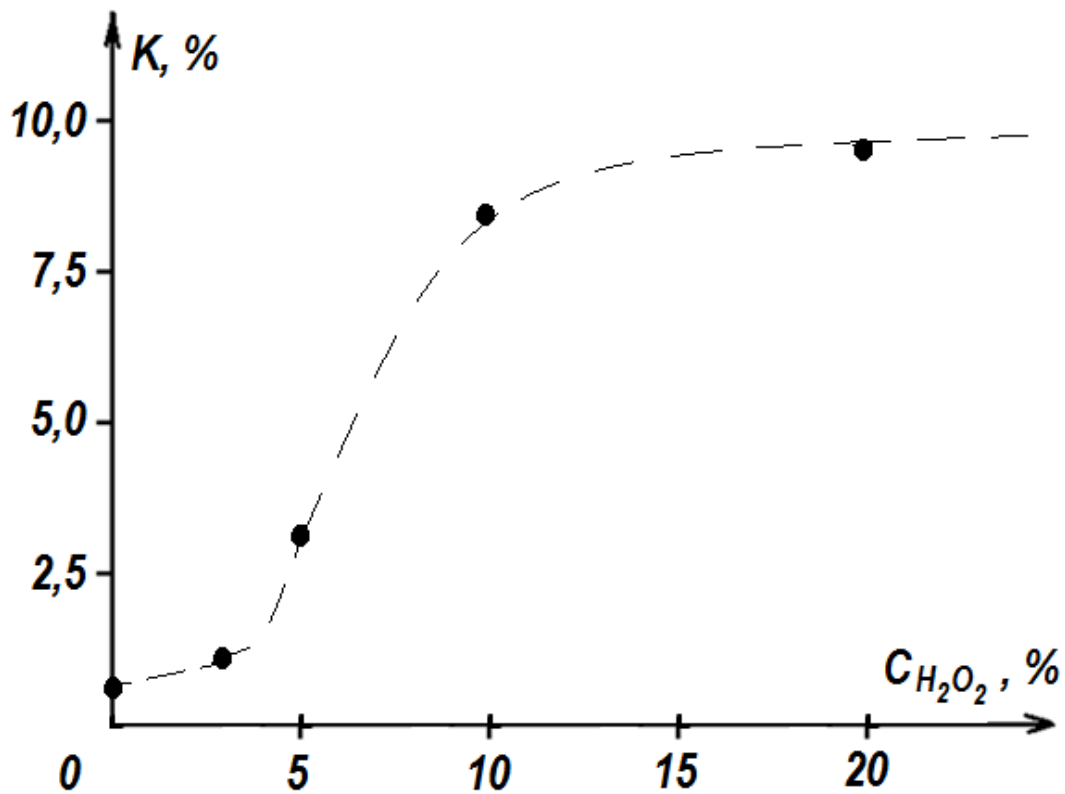


Рис. 4.3. Залежність ступеня конверсії ПГ в метанол від концентрації перекису водню у водному розчині

Залежність ступеня конверсії від концентрації перекису водню у вихідному розчині, що наведена на рис. 4.3, доводить, що збільшення концентрації перекису водню більше ніж 10–20 % є недоцільним. Воно не приведе до збільшення ступеня конверсії, але спричинить суттєве збільшення собівартості процесу та збільшить його вибухонебезпечність. Таким чином, можна стверджувати, що використання розчину перекису водню з концентрацією 10–20 % буде оптимальним для процесу прямої кавітаційної конверсії ПГ в метанол. З урахуванням того, що далеко не весь перекис водню розкладається в результаті кавітаційної обробки, даний розчин, після вилучення з нього метанолу, можна використовувати повторно.

4.3. Експериментальне дослідження прямої кавітаційної конверсії ПБГ в метанол.

У випадку, якщо в якості сировини був використаний ПБГ, експеримент проводився в такий спосіб. Розчин перекису водню із заздалегідь заданою концентра-

цією насосом високого тиску подавався в кавітаційний реактор. Туди ж подавався ПБГ. Витрата розчину перекису водню становила 3,5 л/хв. Витрата ПБГ змінювалася в діапазоні від 0 до 0,1 м³/хв. Тиск на вході в реактор (перед форсункою) змінювався в діапазоні від 0 до 30 МПа. У реакційній зоні кавітаційного реактора відбуваються процеси, механізм яких описано в розділі 3. Продукти реакції піддавали хроматографічному аналізу. [271, 272]

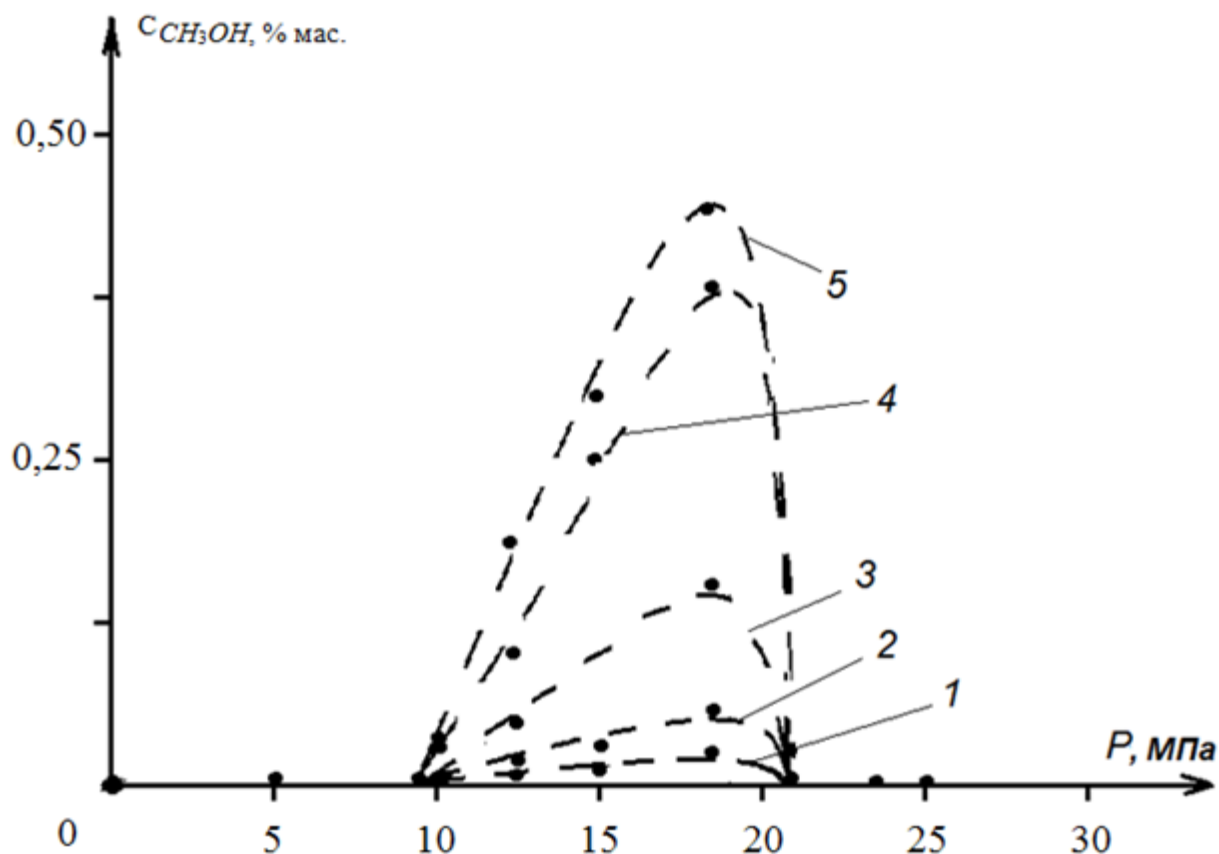


Рис. 4.4. Залежність концентрації утвореного метанолу від тиску: витрата ПБГ – 100 л/хв; витрата розчину перекису водню – 3,5 л/хв; 1 – $C(H_2O_2) = 0\%$; 2 – $C(H_2O_2) = 3\%$; 3 – $C(H_2O_2) = 5\%$; 4 – $C(H_2O_2) = 10\%$; 5 – $C(H_2O_2) = 20\%$ [272]

Залежність концентрації утвореного метанолу в результаті кавітаційної конверсії ПБГ від тиску, з яким подається розчин перекису водню в реактор, наведена на рис. 4.4.

Аналізуючи отримані залежності, можна зробити такі висновки. Як і у випадку з ПГ, при тиску нижче 9 МПа та вище 21 МПа метанол на виході установки не утворюється. Причиною цього є відсутність умов для виникнення кавітації і, як наслідок, для створення гідроксильних радикалів. При збільшенні тиску перед форсункою вище 9 МПа в продуктах реакції з'являється метанол. Концентрація утворюваного метанолу в результаті кавітаційної конверсії ПБГ, збільшується при збільшенні тиску до 19–20 МПа. Пояснюється це тим, що за форсункою створюються умови для кавітації, і цей процес протікає більш повно. Подальше збільшення тиску призводить до зворотного ефекту. Концентрація утворюваного метанолу в результаті конверсії ПБГ в метанол, зменшується. При тиску більше 21 МПа концентрація утворюваного метанолу дорівнюється 0. Пояснюється це тим, що при дроселюванні з такого тиску відбувається скипання розчину перекису водню, і при тиску більше 21 МПа весь потік розчину перекису водню перетворюється на пару. Максимальна концентрація метанолу, якої вдалося досягти в ході експериментальних досліджень, склала $\sim 0,5\%$. [273, 274]

На вихід метанолу впливає й концентрація перекису водню у водному розчині. Як випливає з експериментальних даних, збільшення концентрації перекису водню у вихідному розчині, який подається в кавітаційний реактор, до 20 % призводить до істотного росту концентрації утворюваного метанолу. При подальшому збільшенні концентрації перекису водню у вихідному розчині, збільшення концентрації метанолу відбувається не так помітно.

Слід зазначити, що зміна витрати ПБГ у два рази у бік збільшення та зменшення практично не вплинула на вихід метанолу. З цього можна зробити висновок, що концентрація метанолу на виході установки, а отже і ступінь конверсії ПБГ в метанол, залежить від ефективності роботи генератора гідроксильного радикала. Ступінь конверсії ПБГ в метанол також невелика й становить $K \sim 10\%$.

Молекули пропану й бутану, що вступили у взаємодію з гідроксильними радикалами перетворюються в молекули метанолу й етилену або пропилену. З урахуванням невисокого ступеня конверсії, газ, що пройшов через кавітаційну уста-

новку, можна використовувати повторно тобто доцільно розглядати технологічну схему з рециклом і по ПБГ, і по розчину перекису водню.

Результати дослідження прямої кавітаційної конверсії ПБГ в метанол для різних концентрацій перекису водню при тиску перед форсункою 19 МПа та витраті розчину перекису водню 3,5 л/хв. та витраті ПБГ 0,1 нм³/хв. наведені в табл. 4.2.

Як впливає з аналізу експериментальних даних, кількість перекису водню, що розклалася внаслідок кавітації суттєво перебільшує кількість утвореного метанолу. Однак, кількість утвореного метанолу в наслідок прямої кавітаційної конверсії ПБГ в метанол, майже в 1,1 рази більша, ніж при конверсії ПГ. Пояснюється це тим, що зв'язок C–H в метані є міцнішим за аналогічний зв'язок в пропані чи бутані.

Таблиця 4.2.

Ступінь конверсії ПБГ в метанол

(у перерахунку на одну хвилину роботи установки)

Концентрація вихідного розчину H ₂ O ₂	Концентрація метанолу на виході установки, %	Кількість утвореного метанолу, г	Кількість H ₂ O ₂ , яка розклалася, г	Витрата H ₂ O ₂ , %	Ступінь конверсії ПБГ в метанол, %
0	0,01	0,34	-	-	0,25
3	0,06	2,10	3,6	3,4	1,46
5	0,15	5,25	9,5	5,4	3,65
10	0,40	14,00	17,5	5,0	9,72
20	0,46	16,10	18,7	2,7	11,18

Аналізуючи результати досліджень прямої кавітаційної конверсії ПБГ в метанол, які систематизовано в табл. 4.2., можна побудувати залежність ступеня конверсії ПБГ від концентрації перекису водню у вихідному водному розчині. Ступінь конверсії *K* визначалася як відношення кількості молів утвореного метанолу в процесі конверсії, до кількості молів ПБГ, що надходить в реактор. Ця залежність наведена на рис. 4.5.

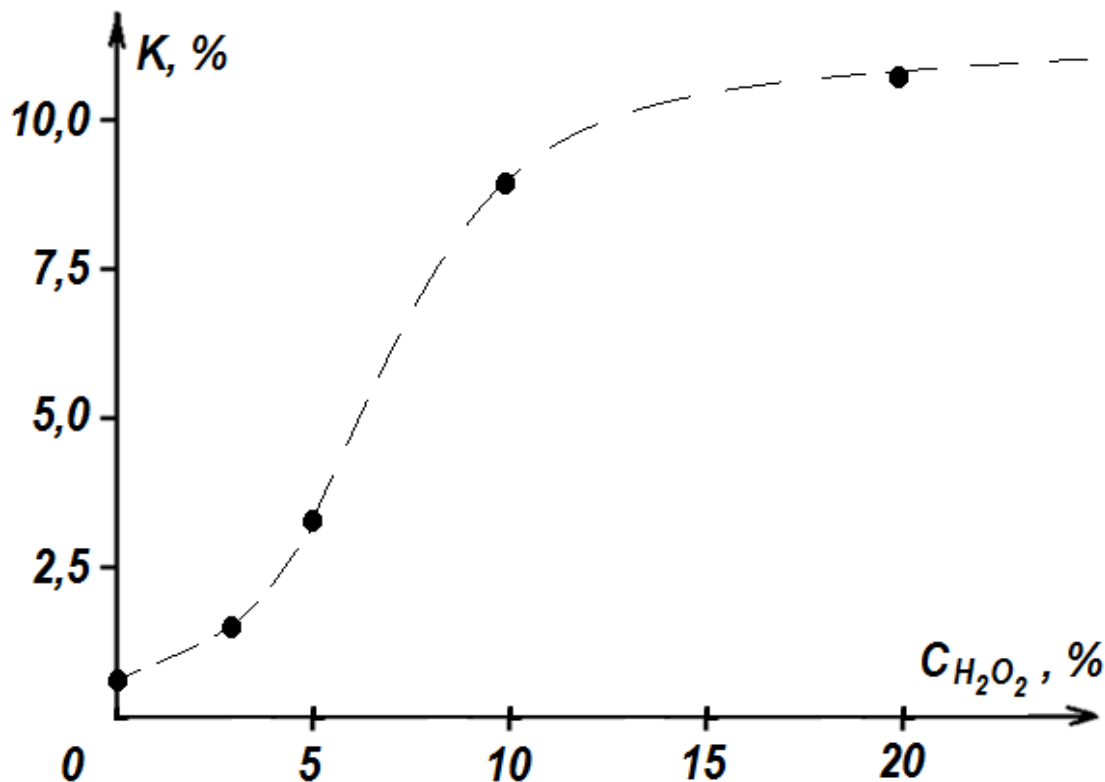


Рис. 4.5. Залежність ступеня конверсії ПБГ в метанол від концентрації перекису водню у водному розчині

Слід зазначити, що ступінь конверсії ПБГ в метанол є майже в 1,1 разу вищою за ступінь конверсії ПГ в метанол при аналогічних умовах.

Аналізуючи залежність, яку наведено на рис. 4.5, можна стверджувати, що використання розчину перекису водню з концентрацією 10–20 % буде оптимальним. З урахуванням того, що далеко не весь перекис водню розкладається в результаті кавітаційної обробки, даний розчин після вилучення з нього метанолу можна використовувати повторно.

4.4. Дослідження кавітаційного способу перетворення моторних палив.

Відомо, що одним зі способів покращення якості моторних палив, які фактично являють собою суміш вуглеводнів, є додавання спеціальних присадок. Найбільш розповсюдженими з них є метанол, МТБЕ та ДМЕ ефіри, толуол. Використання кавітаційного реактора та розробленої установки дозволить створити умови, за яких зазначені речовини зможуть утворюватися безпосередньо з компонентів

бензину. У роботі для вивчення процесів, що відбуваються при кавітаційній обробці бензинів, використана установка, показана на рис.2.8. [275, 276] При її використанні вентиль 8 було перекрито. Вуглеводнева сировина (низькооктановий бензин, легкий дистилат) подавалися разом з розчином перекису водню на всас насоса високого тиску. [270] Фотографію установки наведено на рис. 4.6.



Рис. 4.6. фотографія установки для кавітаційної переробки моторних палив

У якості сировини був використаний прямогонний бензин, легкий дистилат і дизельне паливо. Для одержання загальної картини процесів, що відбуваються в бензині, були проведені експериментальні дослідження, мета яких була визначити вплив дії перекису водню на хід процесу. У якості форсунок були використані

звужуючі пристрої, форма каналу в яких була близька до дозвукового сопла Лаваля. Діаметр форсунок становив 0.5, 0.7 і 1.0 мм. Моторне паливо подавалося з напірної ємності об'ємом 80 л, а перекис водню з напірної ємності об'ємом 8 л. З метою вирівнювання тисків в напірних ємностях кришки цих двох напірних ємностей з'єднані між собою трубопроводом. Для забезпечення рівномірної подачі розчину перекису водню він струминою вводиться в потік моторного палива. Продукти переробки збиралися в ємності продуктів об'ємом 100 л. Після відстоювання та розділення з водним розчином перекису водню, продукти переробки піддавалися хроматографічному аналізу. [270]

Витрата моторного палива змінювалася в діапазоні від 0 до 7 л/хв. Витрата водного розчину перекису водню заздалегідь заданої концентрації подавався з витратою від 0 до 0,7 л/хв. Витрата моторного палива та перекису водню контролювалася за допомогою витратомірів. Регулювалася витрата за допомогою регулюючих вентилів, встановлених в лінії подачі моторного палива та розчину перекису водню на всас насосу високого тиску.

Для досліджень було обрано декілька зразків проб. Низькооктановий бензин виробництва ВАТ «Лінік» було обрано для досліджень впливу концентрації перекису водню на процес кавітаційної конверсії. Склад вихідного бензину та аналіз його ОЧ наведено в табл. 4.3 та 4.4.

Кількість піків на хроматографі складала 47. Ідентифіковано – 42.

Досліджуваний бензин витратою 5 л/хв прокачувався через кавітаційну установку. Витрата розчину перекису водню складала 0 л/хв. Тиск змінювався від 0 до 30 МПа. Діаметр сопла складав 1 мм.

В якості інтегрального показника якості моторного палива було обрано ОЧ, що визначалося за дослідницьким та моторним методами хроматографом «Кристал 2000» та октанометром «Shatox SX 200». Результати дослідження зміни ОЧ від зміни тиску перед форсункою наведені на рис. 4.7.

Таблиця 4.3.

Масовий склад вихідного бензину, %

Група	Парафіни	Ізопарафіни	Ароматика	Нафтени	Олефіни	Оксигенати	Всього
3	0,237	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,237
4	1,285	0,512	0,000	0,000	0,315	0,000	2,112
5	15,403	12,467	0,000	0,000	0,180	5,466	33,516
6	9,515	11,647	4,345	4,645	3,434	0,000	33,586
7	2,928	4,345	0,000	1,120	1,039	0,000	9,432
8	0,945	0,553	3,849	4,261	0,000	0,000	9,608
9	0,000	0,387	0,669	0,328	0,000	0,000	1,384
10	0,000	0,000	1,308	0,000	0,000	0,000	1,308
11	0,000	1,317	0,000	0,000	0,000	0,000	1,317
Всього:	30,314	31,228	10,170	10,355	4,969	5,466	92,50

Таблиця 4.4.

Аналіз ОЧ вихідного бензину

Група	Дослідницький метод	Моторний метод
Парафіни	16,096	15,651
Ізопарафіни	27,958	24,940
Ароматика	11,362	9,684
Нафтени	7,826	5,128
Олефіни	3,555	3,709
Оксигенати	6,395	6,033
Неідентифіковані	3,968	3,855
Всього:	77,159	68,991

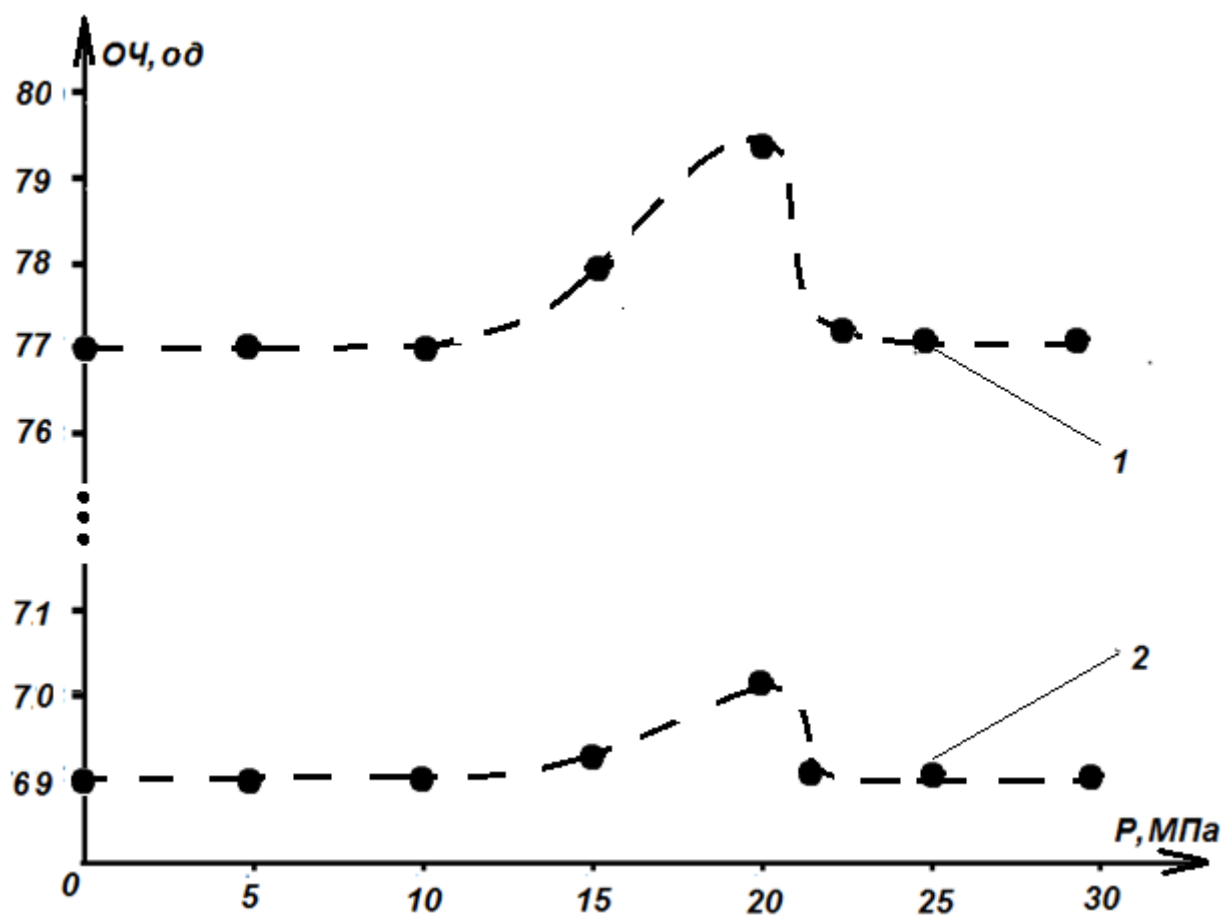


Рис. 4.7. Зміна ОЧ при кавітаційній обробці низькооктанового бензину:

1 – дослідницький метод; 2 – моторний метод

Як впливає з аналізу залежностей, наведених на рис. 4.7., при тиску меншому за 10 МПа ніяких змін з досліджуваним бензином не відбувається. При збільшенні тиску з 10 МПа до 20 МПа, ОЧ зростає з 69 до 70,5 одиниць за моторним методом і з 77 до 79,7 одиниць за дослідницьким. Результати хроматографічного аналізу вказують на те, що після кавітаційної обробки в бензині з'явився толуол. Концентрація толуолу склала $\sim 3\%$. При цьому масова концентрація гексану зменшилася з $9,15\%$ до $5,92\%$. Також незначно збільшилася кількість ізопарафінів з $31,22\%$ до $32,6\%$. Відбувається це за рахунок процесу кавітації, що відбувається в бензині. Внаслідок кавітаційного впливу руйнуються зв'язки С–С в алканах (переважно в гексані) і надалі відбувається утворення ізопарафінів і толуолу.

Максимальне ОЧ, що вдалося досягти відповідає тиску 20МПа. При подальшому збільшенні тиску спостерігається зворотній ефект – ОЧ починає зменшуватися. При тиску вище 23 МПа ніяких змін в складі бензину вже не відбувається. Пояснюється це тим, що при таких параметрах за форсункою весь бензин переходить в паровий стан і ефекту кавітації не відбувається. [270]

Для визначення впливу водного розчину перекису водню на процес кавітаційної обробки бензину було поставлено серію дослідів, в якій витрата бензину складала 5 л/хв. А витрата водного розчину перекису водню складала 0,5 л/хв. Концентрація перекису водню у водному розчині змінювалася в діапазоні від 0 до 20 %. Результати досліджень наведено на рис. 4.8.

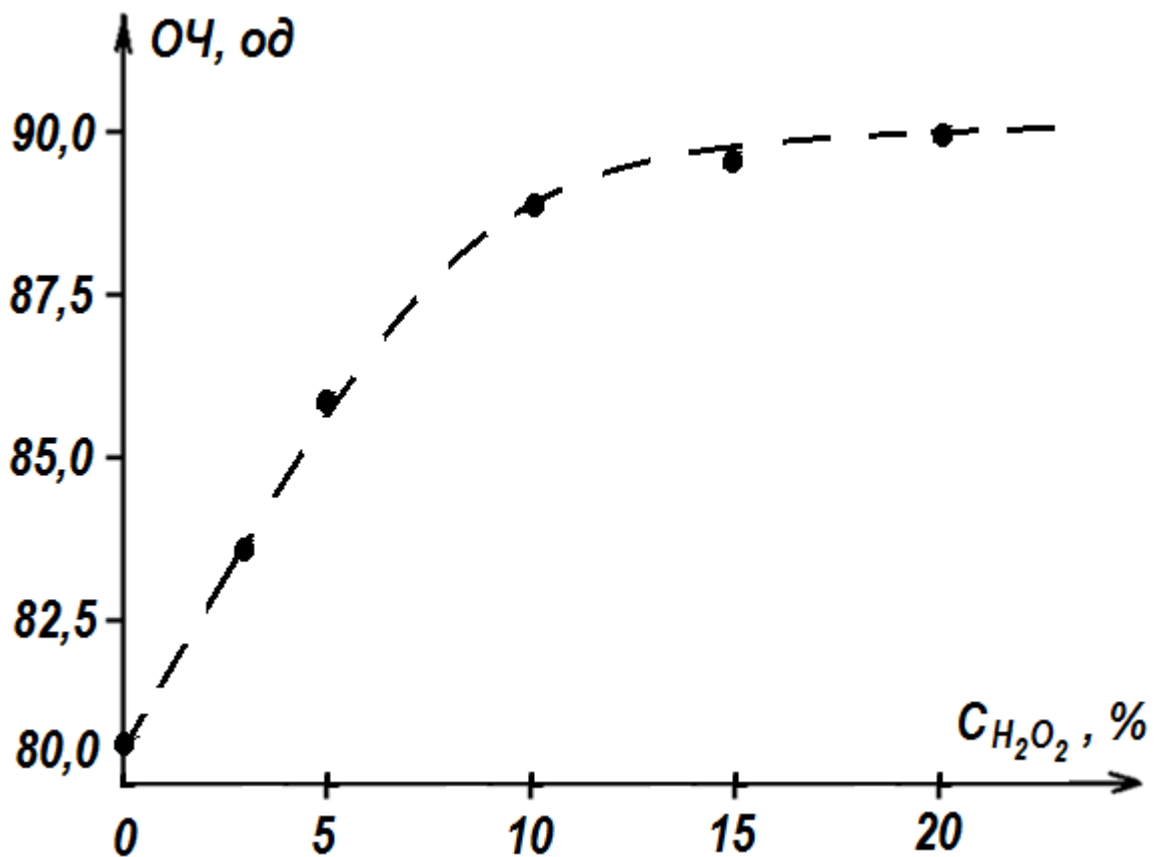


Рис. 4.8. Залежність ОЧ бензину (дослідницький метод) від концентрації перекису водню в водному розчині при співвідношенні бензин – розчин перекису водню 10:1

Суміш бензину і розчину перекису водню, що не прореагувала, збирають у збірнику 9 та після відстоювання розділяють. Бензин піддають хроматографічному аналізу.

З аналізу залежності, наведеної на рис. 4.8., можна зробити висновок, що додавання до бензину розчину перекису водню з концентрацією до 10 % призводить до суттєвого збільшення ОЧ (на рис. 4.8. наведена залежність ОЧ за дослідницьким методом від концентрації перекису водню у водному розчині). Таким чином вдалося підвищити цей показник до 88 одиниць. Подальше збільшення концентрації перекису водню не призводить до подальшого суттєвого збільшення ОЧ. Так при концентрації перекису водню 20 % ОЧ за дослідницьким методом склало 89,9 одиниць.

Аналіз масового складу бензину після кавітаційної обробки та відстоювання наведено в таблиці 4.5.

З хроматографічного аналізу випливає, що кількість піків на хроматографі склала 132, з яких ідентифіковано – 110. Внаслідок кавітаційної обробки масова частка парафінів (алканів) зменшилася з 33,314 % до 18,601 %. При цьому збільшилася масова частка ізопарафінів з 30,228 % до 33,036 %, а масова частка ароматичних вуглеводнів збільшилася з 10,170 % до 16,728 %.

Крім того, в досліджуваних пробах було визначено толуол у кількості 4,5 % та метанол у кількості 4,2 %, яких не було визначено у вихідному бензині.

Отже, з наведеного аналізу можна зробити висновок, що парафіни (алкани), що розкладаються внаслідок кавітаційного впливу в присутності перекису водню, перетворюються на ізопарафіни та ароматичні вуглеводні. На відміну від процесу, що відбувався без перекису водню в аналізованих пробах з'явився метанол. Це доказує правильність розробленого у розділі 3 теоретичного обґрунтування процесу взаємодії алканів з гідроксильним радикалом.

Аналіз ОЧ бензину, що було піддано кавітаційному впливу у присутності перекису водню, наведено в таблиці 4.6.

Аналіз наведених даних дозволяє стверджувати, що внаслідок кавітаційної обробки низькооктанового бензину у присутності перекису водню в бензині утво-

рюється метанол та толуол. Крім того, відбувається процес часткової ізомеризації алканів. Все це призводить до збільшення ОЧ бензину на 10-12 одиниць. Отже пряму конверсію алканів ряду $C_5 - C_{10}$ (бензинів) в метанол можна розглядати як спосіб підвищення якості моторних палив.

Таблиця 4.5.

Масовий склад бензину після кавітаційної обробки, %

Група	Парафіни	Ізопарафіни	Ароматика	Нафтени	Олефіни	Оксигенати	Всього
3	0,592	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,592
4	1,787	1,198	0,000	0,000	1,058	0,000	4,043
5	12,121	9,721	0,000	0,000	0,156	3,503	25,501
6	0,000	10,817	4,144	0,318	1,954	0,000	17,233
7	2,867	6,254	5,535	1,184	1,434	0,000	17,274
8	0,971	1,613	4,069	4,772	0,000	0,000	11,425
9	0,043	1,262	1,046	0,463	0,153	0,000	2,967
10	0,220	0,265	1,609	0,219	0,000	0,000	2,313
11	0,000	1,797	0,220	0,302	0,000	0,000	2,319
12	0,000	0,109	0,105	0,035	0,000	0,000	0,259
Всього:	18,601	33,036	16,728	7,294	4,756	3,503	83,918

Для апробації запропонованої технології було поставлено серію дослідів, метою яких було вивчення того, які процеси протікають у кавітаційному реакторі. Для цього було закуплено 1100 літрів низькооктанового бензину. Цей бензин було перероблено на установці, фотографія якої наведена на рис. 4.6. двома партіями: 100 літрів та 1000 літрів. Перша партія була перероблена без перекису водню, а друга з перекисом водню. Внаслідок цього були отримані залежності концентрації різних компонентів бензину залежно від тиску перед форсункою. Аналіз продуктів переробки проводився хроматографічним методом на приладі «Кристал 2000».

Аналіз ОЧ вихідного бензину

Група	Дослідницький метод	Моторний метод
Парафіни	13,491	11,092
Ізопарафіни	28,625	26,180
Ароматика	19,226	15,843
Нафтени	5,321	4,189
Олефіни	4,144	3,208
Оксигенати	4,098	3,868
Неідентифіковані	15,055	9,721
Всього:	89,961	74,101

Цікавим є той факт, що при кавітаційній обробці зміни відбуваються не у всіх групах складових частин бензину й більш того усередині однієї групи зміни відбуваються не у всіх гомологах.

Витрата бензину склала 7 л/хв., витрата водного розчину перекису водню з концентрацією 20 % склала 0,7 л/хв. Тиск змінювався в діапазоні від 0 до 30 МПа.

Результати досліджень зміни масового складу фракцій бензину після кавітаційної обробки без перекису водню наведено на рис. 4.9 – 4.14.

Зміни, що відбулися у групі парафінів (*n*-алкани) наведено на рис. 4.9. Як впливає з наведених результатів, найбільші зміни відбулися з гексаном. Його концентрація змінилася з 6,8 % до 4,2 %. Зміни концентрації пентану та гептану відбулися з 8,4 % до 7,8 % та з 7,3 % до 6,9 % відповідно. Максимальні зміни концентрації парафінів відбулися при тиску 19–20 МПа. При збільшенні тиску більше 21 МПа зміни в складі парафінів не спостерігалися.

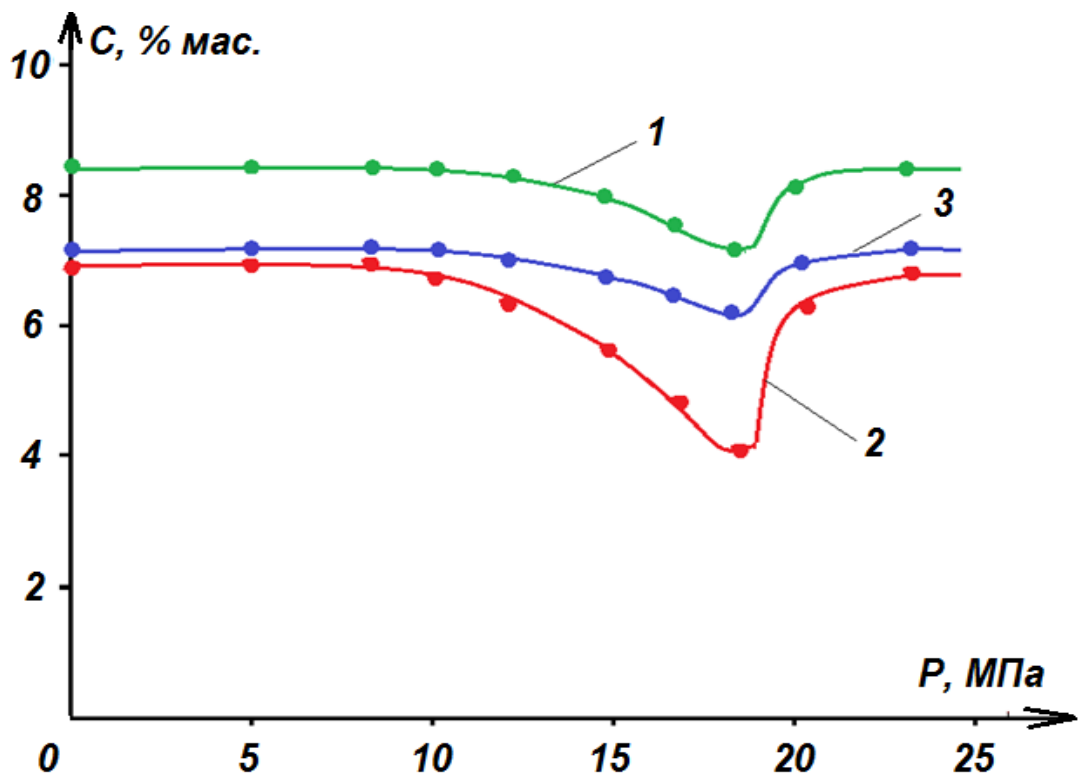


Рис. 4.9. Зміни, що відбуваються при кавітаційній переробці без перекису водню в парафинах: 1 – C₅; 2 – C₆; 3 – C₇

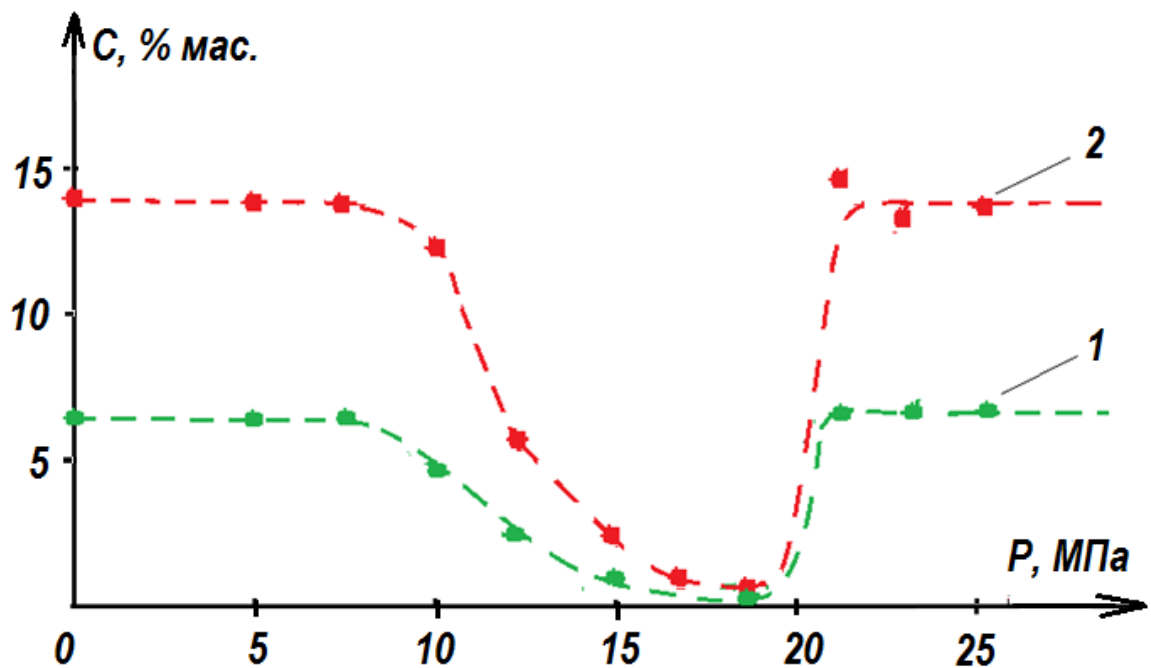


Рис. 4.10. Зміни, що відбуваються при кавітаційній переробці без перекису водню в нафтенах: 1 – C₆; 2 – C₈

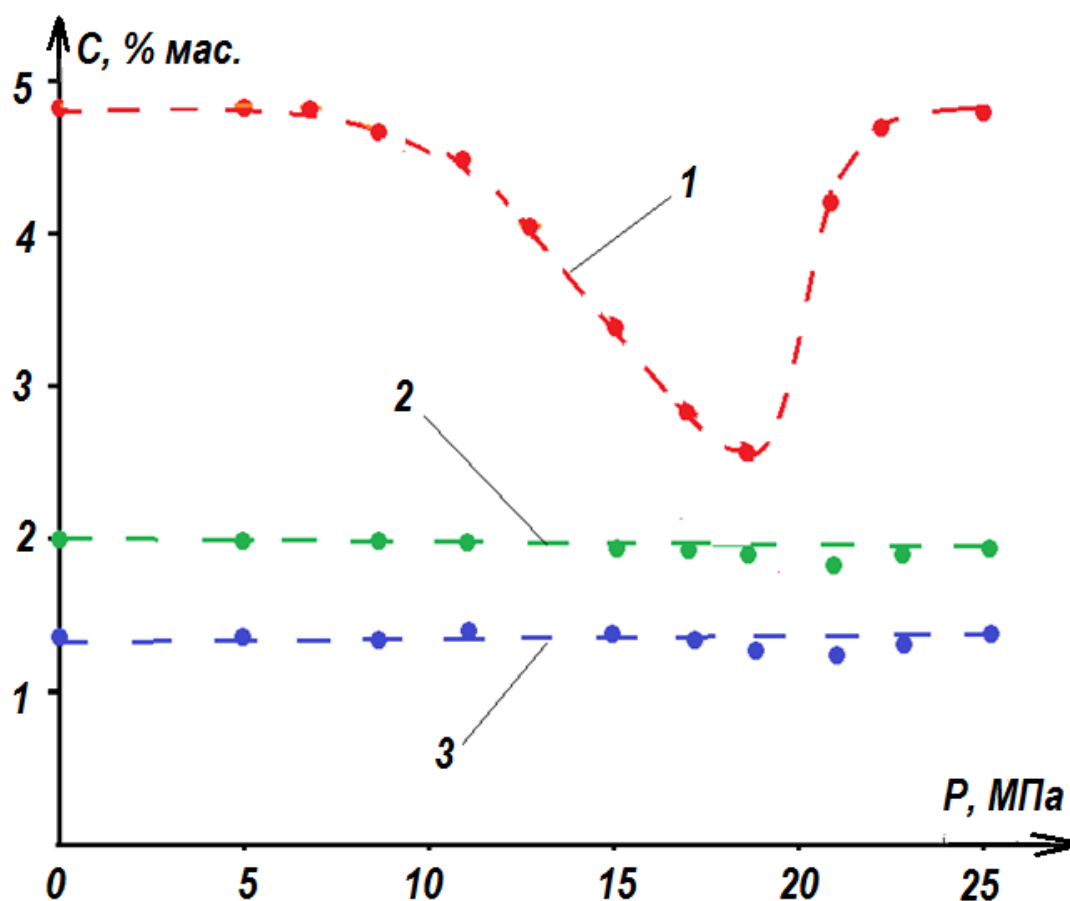


Рис. 4.11. Зміни, що відбуваються при кавітаційній переробці без перекису водню в олефінах: 1 – C₆; 2 – C₇; 3 – C₈

В групі нафтенів найбільш суттєвих змін зазнали сполуки C₆ та C₈. Їхня концентрація змінилася з 6,2 % до 1 % та з 13,8 % до 1,9 % відповідно. Максимальна зміна концентрації спостерігалася при тиску 19–20 МПа. При тиску меншому за 9 МПа та більшому 21 МПа зміни концентрацій в цій групі не спостерігалися.

В групі олефінів найбільших змін зазнала група C₆. Його концентрація змінилася з 4,8 % до 2,6 %. При цьому зміна концентрацій в представниках груп C₇ та C₈ майже не спостерігалася. Як і в попередніх випадках максимальні зміни відбулися при тиску 19–20 МПа. [269]

Як і в попередній серії дослідів, в наслідок кавітаційної обробки бензину відбулося незначне збільшення концентрації ізопарафінів з 29,4 % до 31,2 %.

В бензині, що пройшов кавітаційну обробку, було визначено толуол. Залежність концентрації утвореного толуолу від тиску наведена на рис. 4.12. [270]

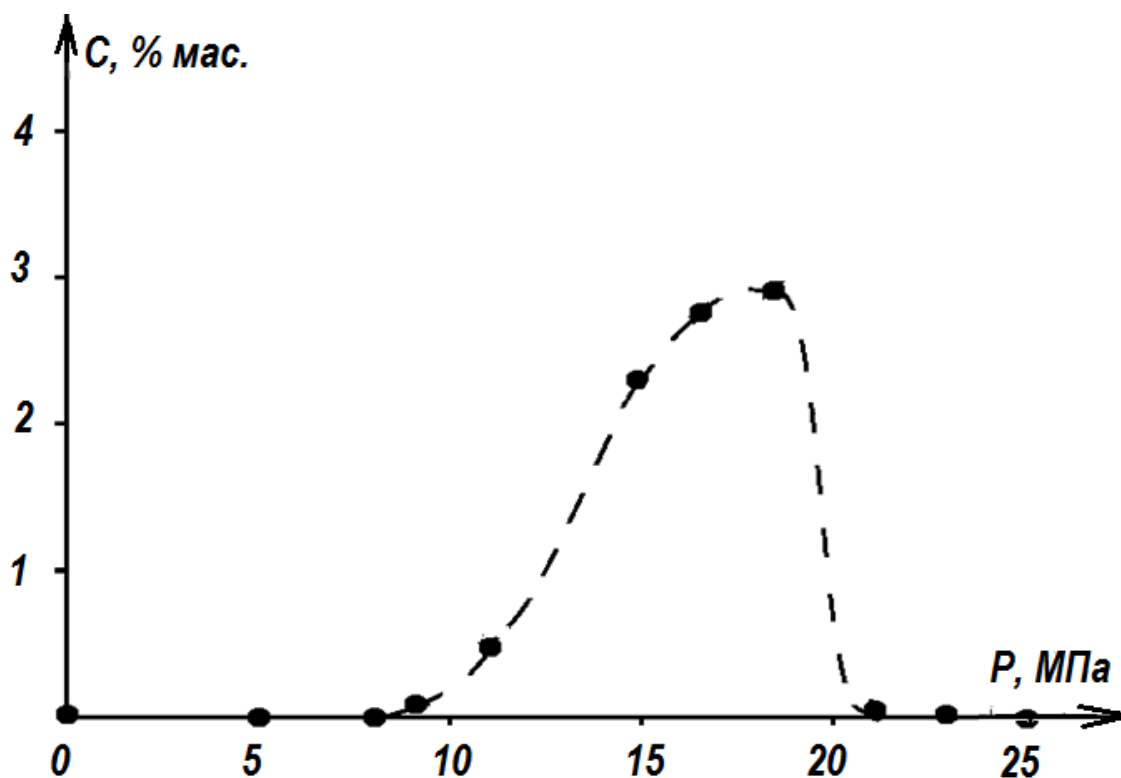


Рис. 4.12. Зміна концентрації утвореного толуолу внаслідок кавітаційної обробки бензину без перекису водню

Як випливає з наведеної залежності, максимальна концентрація, яку вдалося досягти, склала 3 % при тиску 19–20 МПа. Метанол у досліджуваних зразках не виявлено. Таким чином, наведені результати підтверджують, що при кавітаційній обробці бензину без перекису водню відбуваються процеси ізомеризації вуглеводнів (переважно парафінів і нафтенів) та процес синтезу толуолу. Все це дозволяє збільшувати ОЧ досліджуваного бензину. Залежність ОЧ досліджуваного бензину від тиску наведена на рис. 4.13.

Як випливає з наведених результатів, кавітаційна обробка бензину без перекису водню дозволяє збільшити ОЧ за дослідницьким методом на 4,7 одиниці (з 74,9 до 79,6) та за моторним на 4,3 одиниці (з 72,2 до 76,7). Максимальне ОЧ досягається при тиску 19–20 МПа.

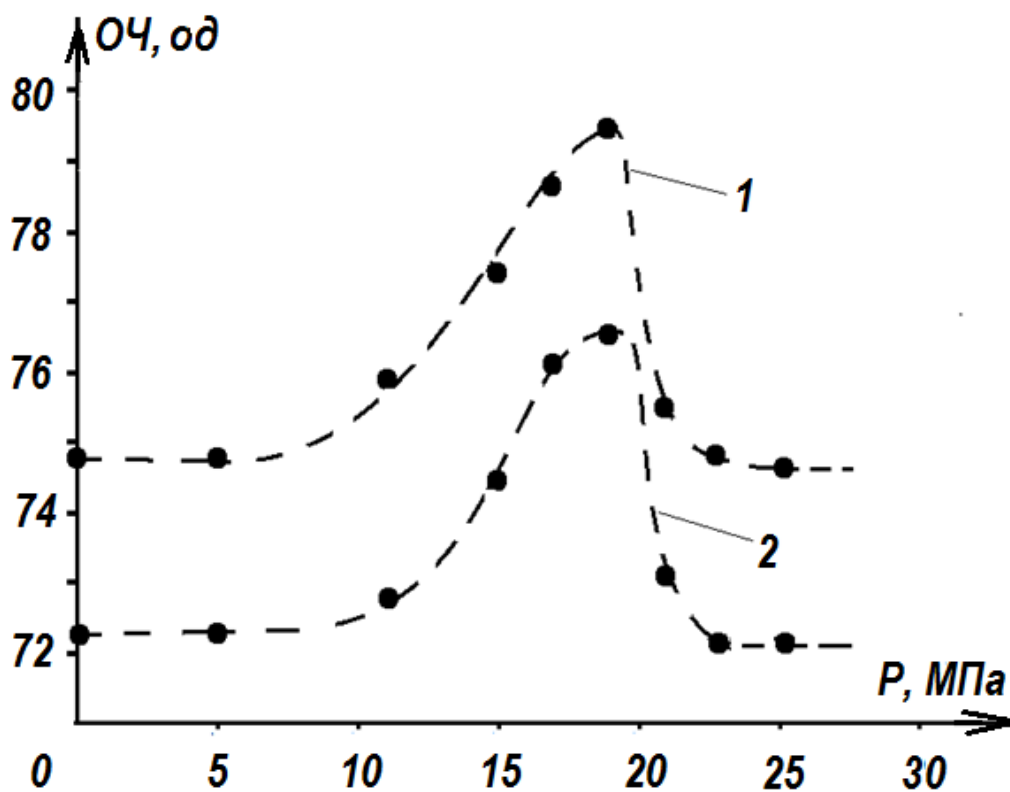


Рис. 4.13. Залежність ОЧ бензину після кавітаційної обробки від тиску перед форсункою за показами приладу Shatox SX 200:

1 – дослідницький метод; 2 – моторний метод

Друга частина досліджуваного бензину була перероблена на розробленій установці з водним розчином перекису водню. Розчин перекису водню з концентрацією 20 % був заздалегідь приготовлений. Співвідношення витрат бензин – водний розчин перекису водню складав 10:1. Витрати контролювалися за витратомірами, а змінювалися за допомогою регулювальних вентилів. Після переробки суміш бензину та водного розчину відстоюють, розділяють та піддають хроматографічному аналізу.

Результати досліджень зміни масового складу фракцій бензину після кавітаційної обробки з перекисом водню наведено на рис. 4.14 – 4.18.

Як впливає з наведених експериментальних даних, в групі парафінів (алканів) найбільших змін зазнав гексан. Його концентрація змінилася з 6,8 % до 3,8 %. Зміни концентрації пентану та гептану відбулися з 8,4 % до 6,8 % та з 7,3 % до 6,2 % відповідно. Максимальні зміни концентрації парафінів відбулися при тиску

19–20 МПа. При збільшенні тиску більше 21 МПа зміни в складі парафінів не спостерігалися. У порівнянні з процесом, що відбувався без перекису водню, в цьому випадку ступінь перетворення алканів в 1,1 – 1,2 разу є вищою.

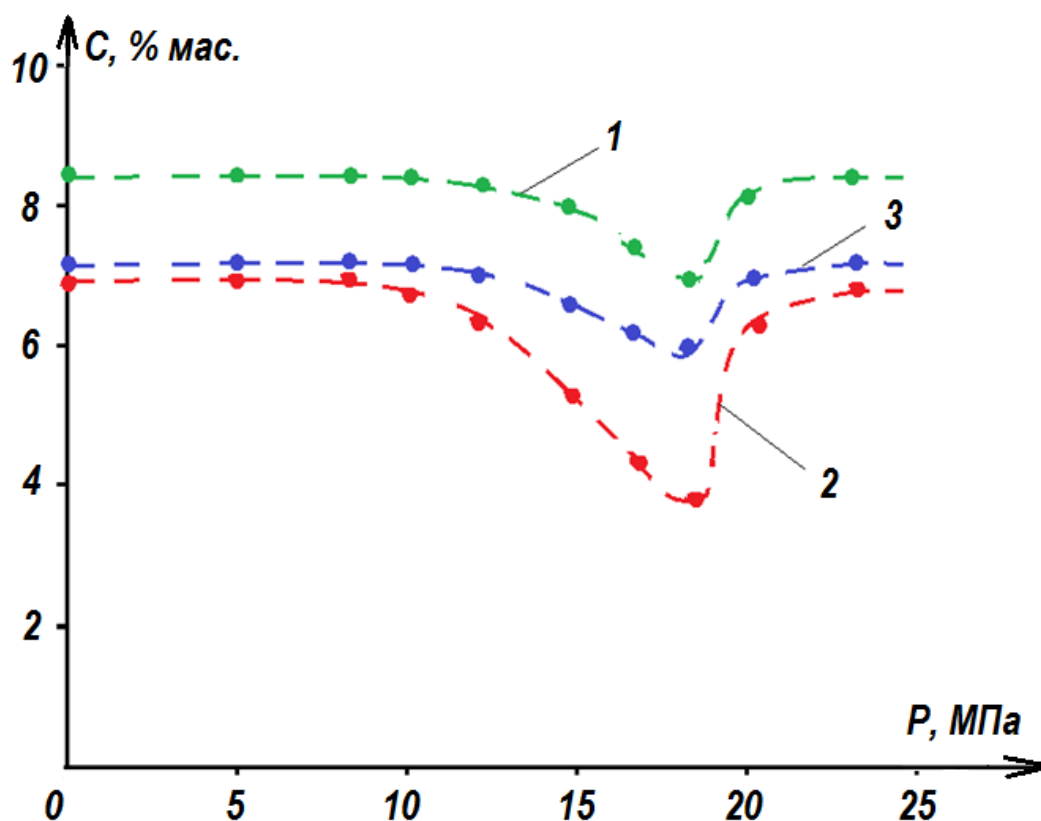


Рис. 4.14. Зміни, що відбуваються при кавітаційній переробці з перекисом водню в парафінах: 1 – C₅; 2 – C₆; 3 – C₇

На рис. 4.15. наведені результати дослідження впливу зміни тиску на масову концентрацію компонентів групи нафтенів. З наведених результатів можна зробити висновок, що в присутності перекису водню, як і в попередньому випадку, найбільш суттєвих змін зазнали сполуки C₆ та C₈. Їхня концентрація змінилася з 6,2 % до 0,9 % та з 13,8 % до 1,5 % відповідно. Максимальна зміна концентрації спостерігалася при тиску 19–20 МПа. При тиску меншому за 9 МПа та більшому 21 МПа зміни концентрацій в групі нафтенів не спостерігалися.

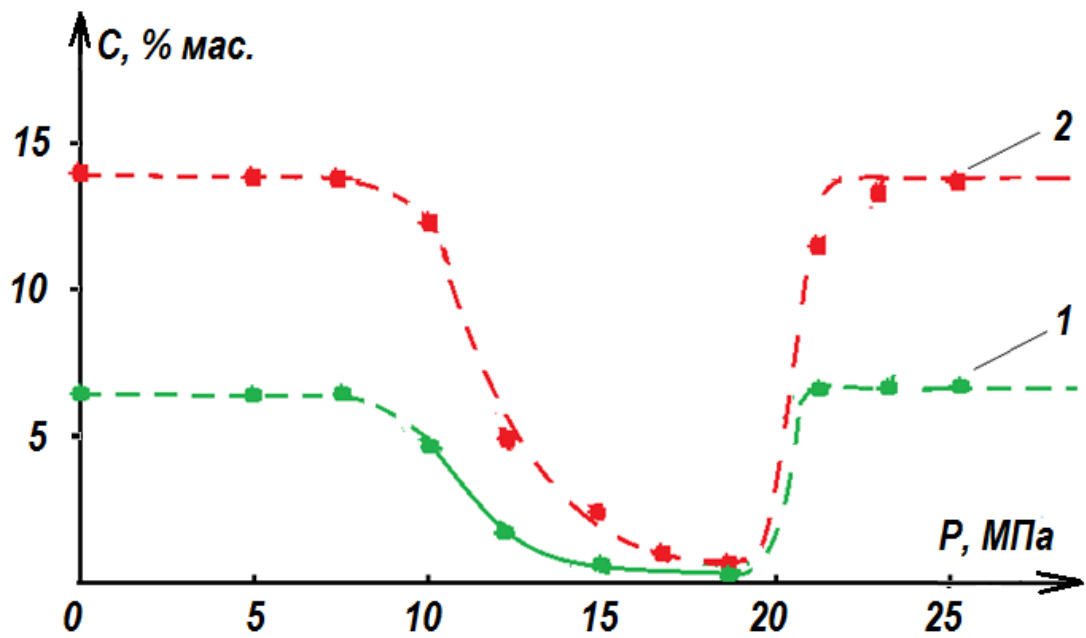


Рис. 4.15. Зміни, що відбуваються при кавітаційній переробці з перекисом водню в нафтенах: 1 – C_6 ; 2 – C_8

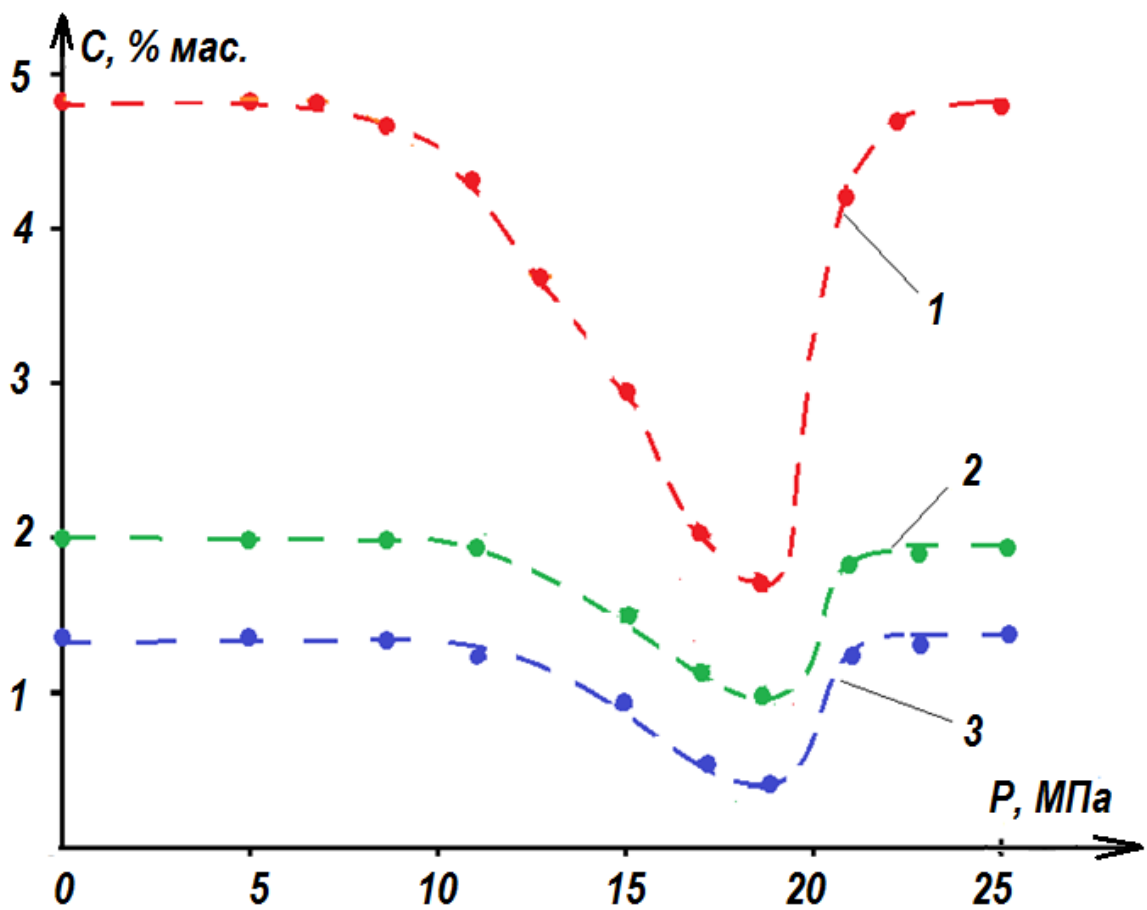


Рис. 4.16. Зміни, що відбуваються при кавітаційній переробці з перекисом водню в олефінах: 1 – C_6 ; 2 – C_7 ; 3 – C_8

В групі олефінів найбільших змін зазнала група C_6 . Її концентрація змінилася з 4,8 % до 1,8 %. При цьому, на відміну від попередньої серії дослідів, відбулася зміна концентрацій в представниках груп C_7 та C_8 . Їхня концентрація змінилася з 2,0 % до 1,0 % та з 1,4 % до 0,5 % відповідно. Як і в попередніх випадках максимальні зміни відбулися при тиску 19–20 МПа. Графіки цих залежностей наведено на рис. 4.16.

Хроматографічний аналіз бензину після переробки, відстоювання та розділення, показав наявність у ньому толуолу та метанолу. Залежність концентрацій метанолу та утворюваного толуолу при кавітаційній переробці з перекисом водню, від тиску перед форсункою наведена на рис. 4.17.

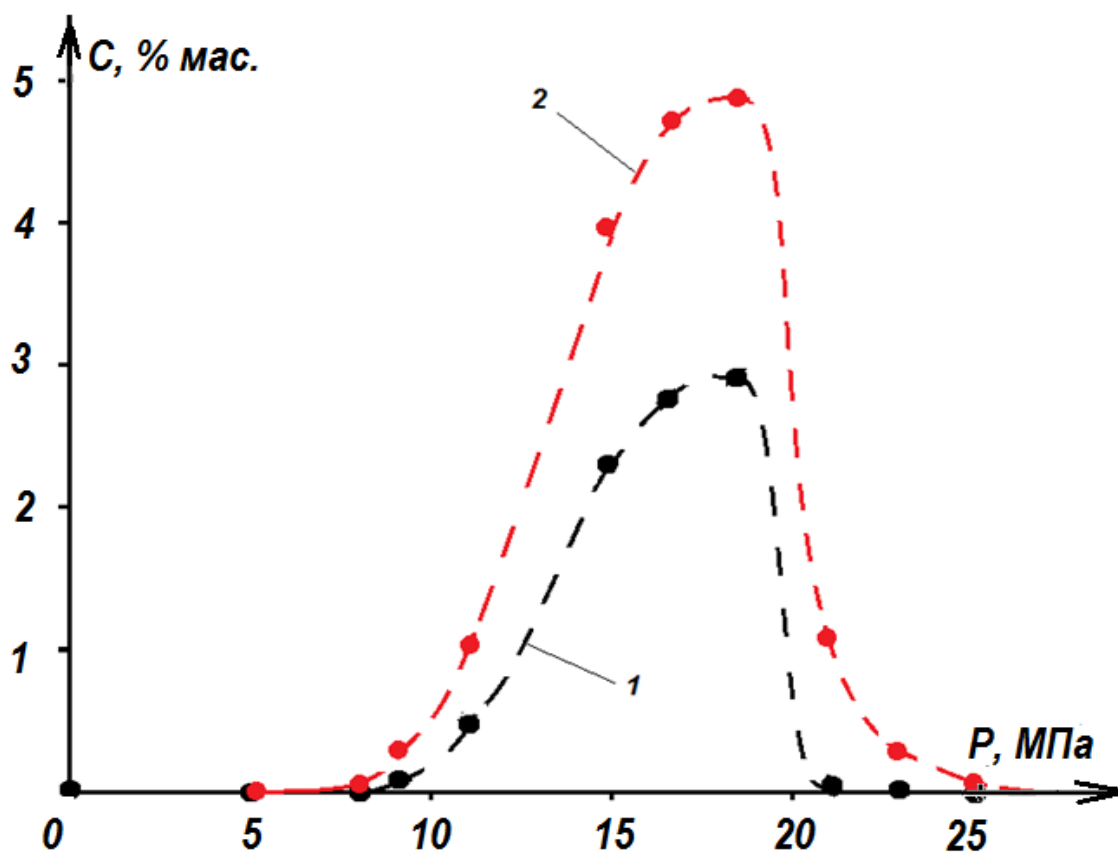


Рис. 4.17. Зміна концентрацій толуолу та метанолу, що утворювалися внаслідок кавітаційної обробки бензину з перекисом водню: 1 – метанол; 2 – толуол

На відміну від процесу кавітаційної обробки без перекису водню, в продуктах кавітаційного процесу з перекисом водню утворюється ще й метанол. Це підтвер-

джує правильність розробленої теорії прямої конверсії алканів в метанол. [279, 280]

Максимальна концентрація утворених толуолу і метанолу 2,9 % та 4,9 % відповідно. Також слід зазначити, що максимальна концентрація толуолу та метанолу досягається при тиску перед форсункою 19–20 МПа. При тиску меншому за 9 МПа та більшим за 21 МПа метанол та толуол у продуктах кавітаційної переробки не визначені. Причиною того є відсутність умов для створення кавітації і, як наслідок, для створення відповідних радикалів.

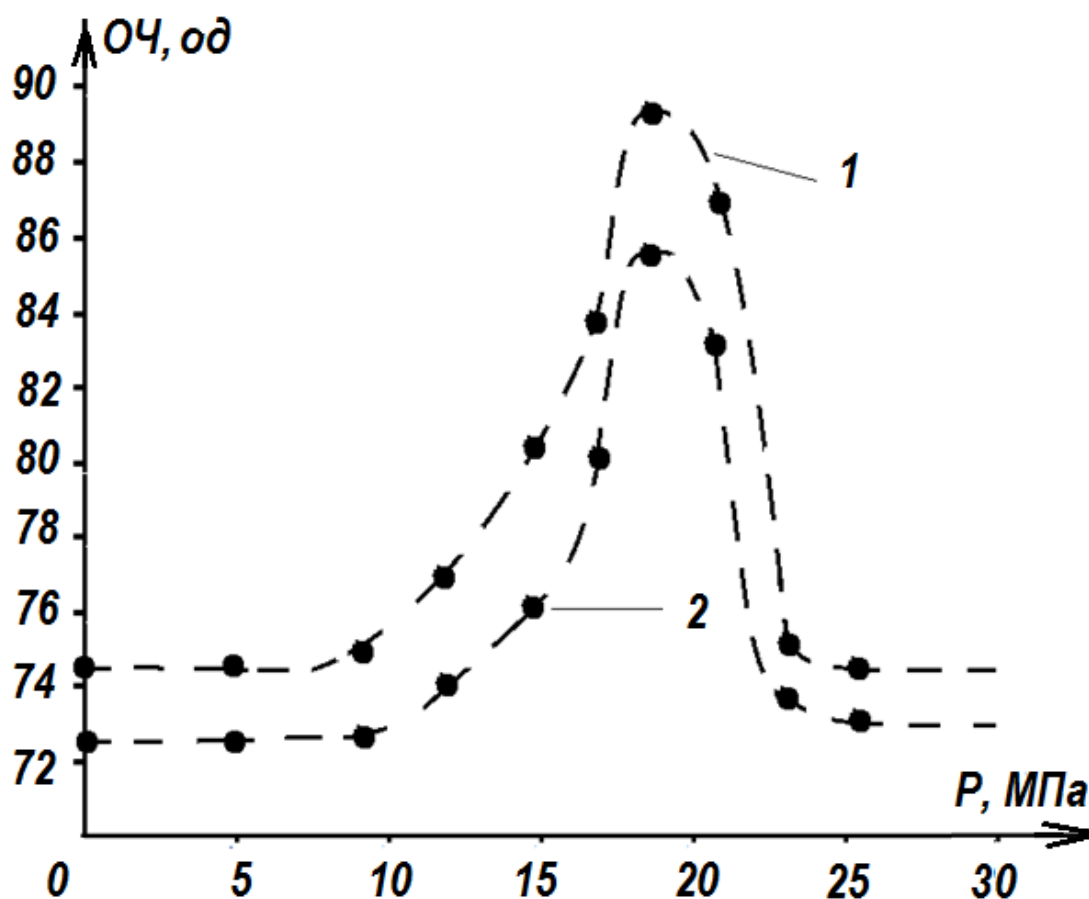


Рис. 4.18. Залежність ОЧ бензину після кавітаційної обробки від тиску перед форсункою за показами приладу Shatox SX 200:

1 – дослідницький метод; 2 – моторний метод

Утворення метанолу та толуолу, особливо з парафінів, призводить до зростання ОЧ бензину після переробки. В умовах експерименту вдалося підвищити ОЧ бензину за дослідницьким методом на 14,8 одиниць з (з 74,9 до 88,7) та за

моторним на 12,7 одиниці (з 72,2 до 84,9). Максимальне ОЧ досягається при тиску 19–20 МПа. Залежність ОЧ бензину від тиску при кавітаційній обробці з перекисом водню наведена на рис. 4.18.

З наведених експериментальних даних можна заключити, що кавітаційну обробку бензинів з перекисом водню можна розглядати як спосіб підвищення якості моторних палив (бензину). Також слід сказати, що наявність в бензині толуолу до 5 % та метанолу до 3 % не суперечить ДСТУ 7687:2015, що діє в Україні. [277]

Партія бензину, що була отримана при проведенні експериментів з кавітаційної обробки бензину з перекисом водню, була зібрана в пластикову ємність, об'ємом 1000 літрів. Для дослідження впливу переробленого в такий спосіб бензину на двигун внутрішнього згоряння було обрано автомобіль Chevrolet Aveo з мотором об'ємом 1,5 літра. Перед початком експерименту автомобіль пройшов технічне обслуговування. При цьому двигун автомобіля було розібрано та зафіксовано стан поршнів, клапанів стінок циліндрів та ін.

Після проведення технічного обслуговування автомобіль заправлявся виключно бензином, що був отриманий при кавітаційній переробці з перекисом водню. Після 10 000 км пробігу автомобіль знову пройшов технічне обслуговування. Двигун автомобіля також було розібрано та зафіксовано стан його деталей. За висновком спеціалістів після 10 000 км пробігу на деталях та робочих поверхнях двигуна не виявлено нагару, слідів корозії та зайвого зношування. Таким чином можна стверджувати, що бензин, оброблений кавітаційним способом з перекисом водню, можна використовувати для двигунів внутрішнього згоряння, що випускаються серійно.

Висновки до розділу 4

Експериментально досліджена технологія прямої кавітаційної конверсії *n*-алканів в КМП, наприклад в метанол, на основі кавітації водного розчину перекису водню,

встановлено:

- що кавітація в потоці розчину перекису водню починається при швидкості потоку більше ніж 140 м/с, що дозволило розрахувати розміри форсунки та її форму.
- що за відсутності в потоці, що кавітується, перекису водню, ступінь конверсії ПГ та ПБГ в метанол практично дорівнює нулю.
- що для процесу прямої кавітаційної конверсії ПГ в метанол та ПБГ в метанол найбільш оптимальними, які забезпечують ~ 10 % ступінь конверсії, є такі параметри: співвідношення витрат газ – розчин перекису водню 1:1, концентрація перекису водню у водному розчині 10–20 %.
- що для процесу модифікації бензину шляхом кавітаційної обробки без перекису водню відбуваються процеси ізомеризації парафінів та утворення толуолу, що дозволяє збільшити ОЧ бензину на ~ 4 одиниці.
- що для процесу модифікації бензину шляхом кавітаційної обробки з перекисом водню відбуваються процеси ізомеризації парафінів та утворення толуолу і метанолу, що дозволяє збільшити ОЧ бензину на ~ 10–12 одиниць.
- оптимальні параметри кавітаційної обробки бензину, які забезпечують збільшення ОЧ на ~ 10–12 одиниць: співвідношення витрат бензин – розчин перекису водню 10:1, концентрація перекису водню у водному розчині 10–20 %;
- технологічна установка кавітаційної переробки вуглеводнів в метанол характеризується ~ 10 % ступенем конверсії, малою кількістю апаратів, малою матеріало- та металоемністю.

Результати роботи, які наведені в розділі 4, відображені в таких публікаціях:

1. Целіщев Олексій Дослідження кавітаційної обробки моторних палив / Олексій Целіщев, Марина Лорія // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних мате-

- ріалів: монографія / за заг. ред. проф. С. В. Бойченка – К. : Центр навчальної літератури, 2017. – Розділ 1. – С. 29–32. (Особистий внесок – приймав участь у проведенні експерименту, узагальненні результатів та підготовці статті)
2. Целищев Олексій Прямий синтез метанолу в кавітаційному полі / Олексій Целищев, Марина 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. (Особистий внесок – приймав участь в створенні установки, проведенні експерименту, узагальненні результатів та в написанні статті).
 3. Моторные топлива. Кавитационный способ повышения их качества / А. Б. Целищев, И. И. Захаров, М. Г. Лория, П. И. Елисеев, В. А. Носач, А. А. Иджагбуджи // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 2(121). – С. 39 – 42. (Особистий внесок – аналітичний огляд, розробка реактора і лабораторної установки, прийняв участь у написанні статті).
 4. Разработка и исследование способа переработки пропан-бутанового газа в метанол / А. Б. Целищев, М. Г. Лория, П. И. Елисеев, В. А. Носач, А. А. Иджагбуджи, Р. Н. Федотов // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – №6/6 (78). – С. 48 – 52. (Особистий внесок – прийняв участь у розробці способу, у розрахунках, в написанні статті).
 5. Целищев О. Б.. Дослідження кавітаційного способу перетворення моторних палив / О. Б. Целищев, М. Г. Лорія, В. О. Носач // Технологический аудит и резервы производства. – 2016. – №4/4(30). – С. 26 – 32. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці експериментальної установки, плануванні та проведенні експерименту, обробці та систематизації експериментальних даних, в написанні статті).
 6. 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. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці

- методу, в розробці експериментальної установки, в розрахунках, в проведенні експерименту, в написанні статті).
7. The new pathway for methanol synthesis: Generation of methyl radicals from alkanes / I. I. Zakharov, A. A. Ijagbuji, A. B. Tselishev, M. G. Loriya, R. N. Fedotov // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2015. -№ 3. – P. 405 – 412. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці процесу, в розробці експериментальної установки, в розрахунках, в написанні статті).
 8. Tselishev A. B. Cavitation reactor installation for processing hydrocarbon / A. B. Tselishev, M. G. Loriya, A. A. Ijagbuji // Тека. Commission of motorization and energetics in agriculture. – 2016. – Vol. 16. – No. 2. – P.37 – 42. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці конструкції реактора, в розрахунках його параметрів, в написанні статті).
 9. Transformation of n-alkanes of gasoline into components of motor fuels in cavitation field / O. B. Tselishchev, M. H. Loriaa, S. V. Boichenko, V. O. Nosach, I. O. Shkilniuk // ТЕКА. COMMISSION OF MOTORIZATION AND ENERGETICS IN AGRICULTURE. – 2017. – Vol. – 17. – № 2. – P. 25 – 30. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці експериментальної установки, в проведенні експерименту, в написанні статті).
 10. Synthesis of methanol from methane in cavitation field / O. Tselishchev, A. Ijagbuji, M. Loriaa, V. Nosach // CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY. – 2018. – Vol. 12. – №1. – P. 69 – 73. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці експериментальної установки, в проведенні експерименту, узагальненні результатів та в формуванні висновків, в написанні статті).
 11. Пат. 104811 Україна F15D 1/00 Гідродинамічний кавітаційний реактор / В. О. Носач, М. В. Кошовець, О. Б. Целіщев, С. О. Голосов, Б. Г. Коляка, М. Г. Лорія, М. І. Азаров, С. П. Вшивцев, П. Й. Єлісеєв. – Заявл. 25. 06. 10; Опубл. 25.02.2011. Бюл. 4. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці конструкції реактора, в написанні патенту).
 12. Tselishev A. B. Modelling of chemical reactions and new technologies for industrially important processes / A. B. Tselishev, M. G. Loriya, I. I. Zakharov / VI Interna-

tional Conference «Modern problems of physical chemistry» 9 – 12 september 2013.
– Donetsk. – p. 260–261.

13. Motor fuel: cavitation method for improving its quality / A. A. Ijagbuji, M. G. Loriya, R. I. Afanasivski, A. B. Tselishev / Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Технологія 2015» 17 – 18 квітня 2015 р. – м. Сєвєродонецьк: Видво СНУ ім. В.Даля. – Частина I- С. 46-49.

РОЗДІЛ 5

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПРЯМОЇ ФОТОКАТАЛІТИЧНОЇ КОНВЕРСІЇ n-АЛКАНІВ В КМП

Лабораторна установка, на якій проводилися дослідження прямої конверсії алканів в метанол, наведена на рис. 2.6. [187, 191, 197 – 202, 278]

Аналіз зразків, що були отримані в результаті дослідів, проводився хроматографічним методом у спеціалізованій лабораторії.

При проведенні експериментальних досліджень ставилися наступні завдання:

- експериментальне підтвердження теоретичних припущень;
- визначення каталітичної дії перекису водню, нітратної кислоти, суміші перекису водню й нітратної кислоти, оксидів нітрогену на процес прямої конверсії метану та ПБГ в метанол фотоавтокаталітичним методом;
- визначення впливу діапазону УФ – випромінювання на хід процесу прямої конверсії метану та ПБГ в метанол;
- визначення впливу співвідношення витрат метану (ПБГ), водної пари, нітратної кислоти (перекису водню) на хід процесу;
- визначення основних параметрів реакції.

Для того, щоб найраціональніше провести експериментальні дослідження фотоавтокаталітичної конверсії алканів в метанол, слід зробити аналіз технологічного процесу як об'єкту керування. [266, 267] Метою такого аналізу є визначення вхідних та вихідних координат (параметрів) процесу та взаємозв'язків між ними. Вихідними координатами процесу є параметри, що підлягають регулюванню або стабілізації. Вхідними параметрами називаються параметри, що чинять вплив на вихідні. Якщо їх можна змінювати (витрати матеріальних та енергетичних пото-

ків), то їх називають вхідними регулюючими, а якщо ні, то вхідними збуджуючими. Результатом аналізу технологічного процесу як об'єкту керування є інформаційно-логічна схема, на якій справа вказують вихідні координати процесу, зліва – вхідні регулюючі, а зверху – вхідні збуджуючі. [267]

Розглянемо фотоавтокаталітичну конверсію *n*-алканів в метанол як об'єкт керування. Інформаційно-логічна схема процесу наведена на рис. 5.1.

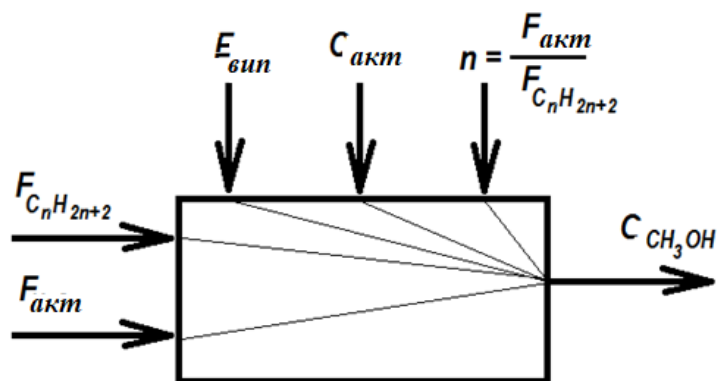


Рис. 5.1. Інформаційно-логічна схема фотоавтокаталітичної конверсії *n*-алканів в метанол

Вихідною координатою процесу є концентрація метанолу в розчині на виході установки. Вхідними регулюючими координатами є витрати алкану $F_{C_nH_{2n+2}}$ та витрата активатора (розчину перекису водню, нітратної кислоти, діоксиду нітрогену) $F_{акт}$. До вхідних збуджуючих координат слід віднести потужність джерела випромінювання $E_{вип}$, концентрацію активатора в розчині, що подається на випаровування $C_{акт}$, та співвідношення між витратами n .

Як впливає з проведеного аналізу, процес фотоавтокаталітичної конверсії алканів в метанол є одномірним. Для дослідження цього процесу слід стабілізувати всі регулюючі та збуджуючі параметри. Після цього змінювати тільки один із цих параметрів у межах досліджуваного діапазону з певним кроком, фіксуючи при цьому значення вихідного параметра.

5.1. Дослідження процесу прямої конверсії ПГ в метанол фотоавтокаталітичним методом. [84, 248]

За базовий (порівняльний) дослід був прийнятий дослід, в якому суміш ПГ й водної пари пропускала через реактор при відсутності УФ – випромінювання. Вихід метанолу в такому досліді дорівнює нулю при будь-яких співвідношеннях ПГ : водна пара.

У роботі була проведена серія дослідів, в якій у гарячий реактор воду подавали краплями (водна пара утворювалася безпосередньо в реакторі) і продувався ПГ. ПГС, яка утворювалася в реакторі, опромінювалася зовнішнім джерелом УФ – випромінювання через кварцове вікно. У якості джерел УФ- випромінювання використовувалися ртутні лампи високого тиску ДРТ потужністю 100 Вт, 240 Вт, 400 Вт і 1000 Вт. Витрата ПГ в цій серії дослідів змінювалася в діапазоні 150 – 600 л/год., а витрата води 200 мл/год., що в перерахуванні на водну пару становить близько 300 л/год. Вихід метанолу в сконденсованому погоні становив близько 0.001 – 0.01 % мас.

Зміна витрати ПГ при фіксованій витраті води (водної пари) до істотних змін не приводили. Таким чином, ступінь конверсії метану в метанол є практично нульовою. Пояснюється це тим, що в даних умовах практично не утворюються гідроксильні радикали. УФ- випромінювання з довжиною хвилі ~ 180 нм практично не пропускається повітрям, яке перебуває між лампою й кварцовим склом і самим кварцовим склом. Тому процес фотолізу води майже не спостерігається.

5.1.1. Дослідження впливу присутності пари перекису водню в реакційній суміші на процес прямої конверсії метану в метанол. Для визначення впливу пари перекису водню на процес прямої конверсії метану в метанол, були проведені наступні дослідження. У порожній реактор, дно якого розігріте до температури ~ 673 К, краплями подавався розчин перекису водню й подавався ПГ. ПГС, що утворювалася в реакторі, зазнавала дії УФ- опромінення. Опромінена ПГС виділялася з реактора через холодильник конденсатор і збиралася в приймаючій ємності. Конденсат із приймаючої ємності аналізувався хроматографічним методом на вміст метанолу й інших кисневмісних продуктів. Дослідження проводилися при

постійній витраті водного розчину перекису водню, яка становила 200 мл/год. та при різних концентраціях перекису водню у водному розчині. Витрата ПГ становила 150, 300 та 600 л/год. для забезпечення співвідношення пара – газ 2:1, 1:1 та 1:2 відповідно. Результати досліджень наведені на рис. 5.2.

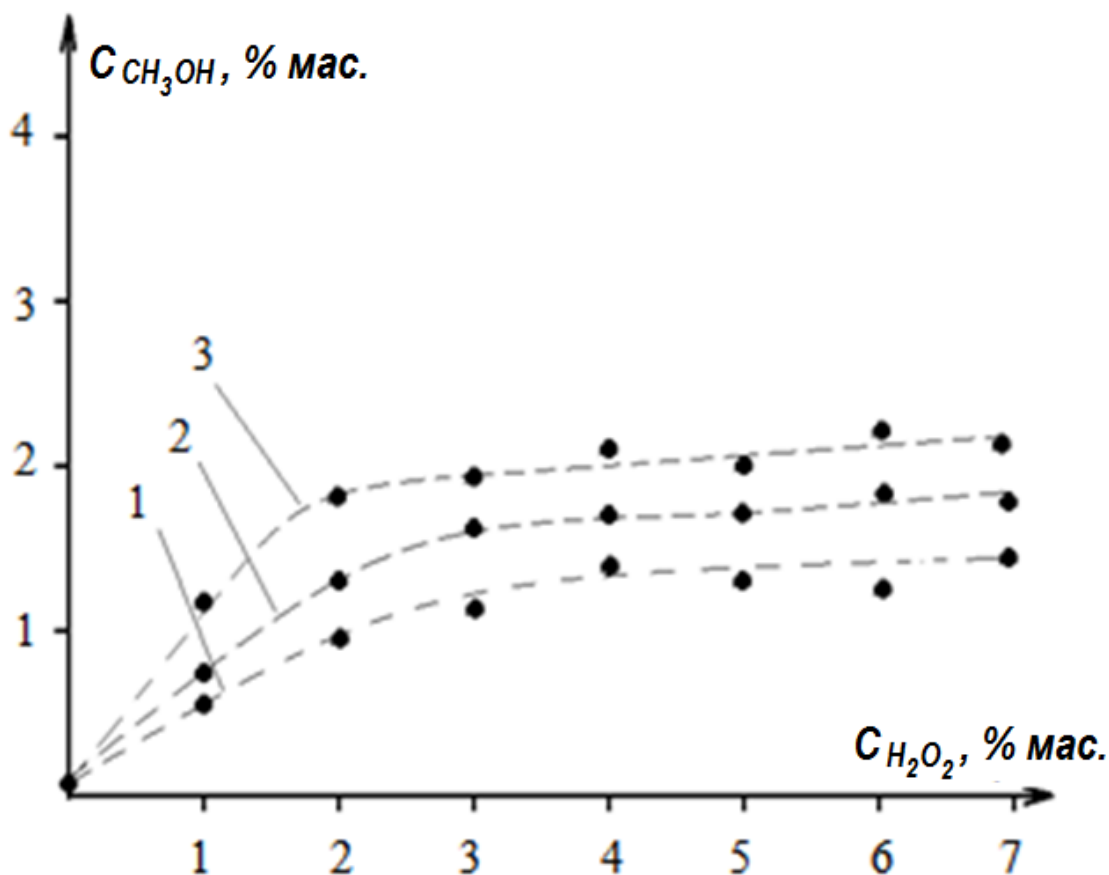


Рис. 5.2. Залежність концентрації утвореного метанолу, від концентрації перекису водню у воді, що подається на випаровування (Лампа ДРТ-100):

- 1 – співвідношення пара-газ 1:2;
- 2 – співвідношення пара – газ 1:1;
- 3 – співвідношення пара – газ 2:1

Як впливає з аналізу експериментальних даних, уведення пари перекису водню призводить до істотного збільшення концентрації утвореного метанолу. Максимальна концентрація метанолу у водному розчині на виході установки склала $\sim 2\%$. Ця концентрація відповідає концентрації перекису водню у водному розчині, що подається на випаровування 3–5%. При збільшенні концентрації перекису більш 5% збільшення концентрації метанолу не спостерігається. Це може

бути пояснено тим, що в системі настає рівновага між кількістю молекул перекису водню, що розклалася з утворенням гідроксильного радикала та кількості молекул, що утворилася. Крім того, враховуючи що гідроксильний радикал є короткоживучим, він буде реагувати з конструктивним матеріалом реактора, і, як наслідок, кількість активних часточок буде зменшуватися. Слід також зазначити, що зміна співвідношення пара-газ у бік збільшення або зменшення також суттєво не міняє картину.

Для аналізу ступеня конверсії метану в метанол зведемо дані експерименту в табл. 5.1.

Таблиця 5.1.

Ступінь конверсії метану в метанол фотоавтокаталітичним способом
у системі пара – ПГ – перекис водню

Співвідношення пара-газ	Концентрація перекису водню у водному розчині на вході установки %	Концентрація метанолу у водному розчині, %	Маса метанолу у водному розчині, г	Кількість речовини (метанолу) у водному розчині, моль	Ступінь конверсії, %
1	2	3	4	5	6
1:2	0,0	0,00	0,0	0,000	0,00
	1,0	0,58	1,16	0,036	0,13
	2,0	0,97	1,94	0,061	0,23
	3,0	1,18	2,36	0,074	0,28
	4,0	1,42	2,84	0,089	0,33
	5,0	1,41	2,82	0,088	0,33
	6,0	1,42	2,84	0,089	0,33
	7,0	1,42	2,84	0,089	0,33

1	2	3	4	5	6
1:1	0,0	0,00	0,00	0,000	0,00
	1,0	0,78	1,56	0,049	0,37
	2,0	1,38	2,76	0,086	0,64
	3,0	1,62	3,24	0,101	0,75
	4,0	1,73	3,46	0,108	0,81
	5,0	1,81	3,62	0,113	0,84
	6,0	1,80	3,60	0,112	0,84
	7,0	1,82	3,64	0,114	0,84
2:1	0,0	0,00	0,00	0,000	0,00
	1,0	1,21	2,42	0,075	1,11
	2,0	1,80	3,60	0,113	1,69
	3,0	1,95	3,90	0,122	1,82
	4,0	2,15	4,30	0,134	2,00
	5,0	2,10	4,20	0,131	1,96
	6,0	2,25	4,50	0,141	2,10
	7,0	2,23	4,46	0,140	2,09

На підставі отриманих в табл. 5.1 даних можна побудувати залежність ступеня конверсії метану в метанол від концентрації перекису водню у водному розчині для різних значень співвідношення пара-газ. Ця залежність наведена на рис. 5.3.

Як впливає з результатів дослідження, збільшення співвідношення пара-газ призводить до збільшення ступеня конверсії. Так, в аналогічних умовах при співвідношенні 1:1 ступінь конверсії метану складає $\sim 0,8$ %, а при співвідношенні 2:1 ступінь конверсії складає ~ 2 %, при концентрації перекису водню у водному розчині, що подається на випаровування, ~ 5 %. Однак при цьому вдвічі збільшується кількість енергії, що необхідно витратити на випаровування водного розчину перекису водню.

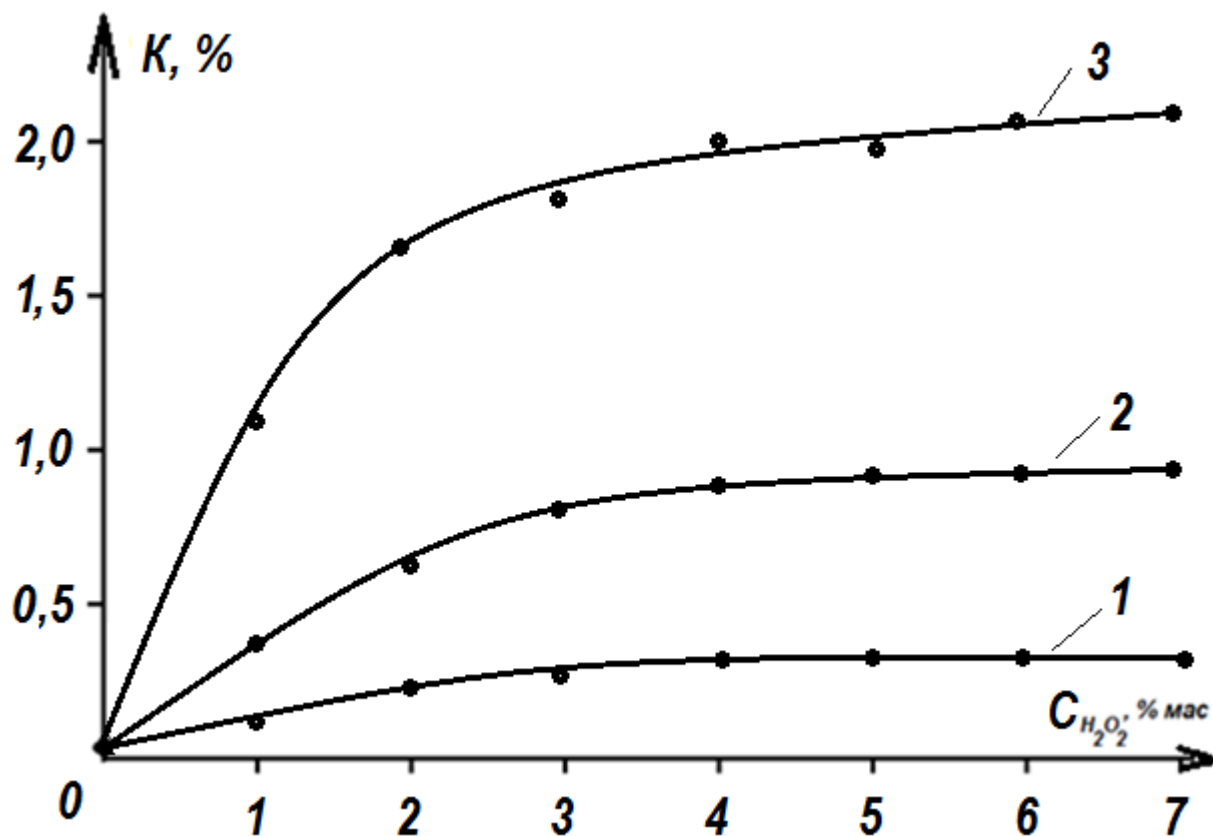


Рис. 5.3. Залежність ступеня конверсії метану в метанол від концентрації перекису водню у водному розчині, що подається на випаровування:
 1 – співвідношення пара-газ 1:2; 2 – співвідношення пара-газ 1:1;
 3 – співвідношення пара-газ 2:1

Час перебування ПГС в реакторі складав 20, 30 та 60 секунд для співвідношень пара-газ 2:1, 1:1, та 1:2 відповідно.

Слід зазначити, що у рідких продуктах процесу ніяких інших, крім метанолу, кисневмісних органічних продуктів не виявлено. Це вказує на ~ 100 % селективність запропонованого процесу для системи пара-газ-перекис водню.

Таким чином можна зробити висновок, що кількість утворюваного метанолу, залежить від кількості молекул перекису водню, що розкладається внаслідок фотолізу, тобто від кількості генерованого у процесі гідроксильного радикала.

5.1.2. Дослідження впливу присутності пари нітратної кислоти в реакційній суміші на процес прямої конверсії метану в метанол. Як відзначено в

роботі [82], в останні 20 років зусилля вчених і винахідників, що займаються даною проблематикою, були спрямовані на пошук фотокаталізаторів, які дозволили б процес фотолізу води перевести в область близького УФ- випромінювання, тобто в діапазон 250 – 400 нм. Але, як відзначено в цій же роботі, істотних успіхів досягти не вдалося.

Використання процесу фотолізу пари нітратної кислоти, який протікає при довжині хвилі 335 нм, для генерування гідроксильних радикалів є розв'язком даної проблеми. [84, 251, 252] Він дозволить відмовитися від фотолізу води і здійснити процес генерування ОН- радикалів в область м'якого УФ- випромінювання. У розділі 3 теоретично обґрунтовано протікання процесу прямої конверсії метану в метанол у присутності пари нітратної кислоти. Відзначено, що даний процес є фотоавтокаталітичним, що, безумовно, є його перевагою.

Для експериментального підтвердження теоретичних припущень фотоавтокаталітичної конверсії метану в метанол використовували реактор [187, 191, 197], який показаний на рис. 2.3. Водний розчин нітратної кислоти краплями подавали на розігріте дно реактора. Таким чином пару одержували безпосередньо в реакторі. Кількість водного розчину нітратної кислоти регулювали за допомогою крана. Отже, потік ПГ, змішаний з водною парою та парою нітратної кислоти, проходив під склом у кришці реактора й опромінювався УФ- випромінюванням. Опромінена реакційна суміш відводилася з реактора на охолодження й конденсацію. Сконденсований погон брався на аналіз. Із серії дослідів встановлено, що наявність пари нітратної кислоти в зоні реакції призвела до збільшення концентрації метанолу в погоні до ~ 3,5 % мас., тобто більше ніж у 200 разів у порівнянні з системою парагаз. З урахуванням того, що витрата газу становила 300 л/год. (~ 13,4 моль/г), а отримана кількість метанолу склала 200 мл розчину з концентрацією метанолу 3,5 % (відповідає ~ 7 г/г. або ж 0.22 моль/г), ступінь конверсії метану в метанол склала 3,27 %. Слід зазначити, що на діючому виробництві на ПрАТ «Северодонецький «Азот» ступінь конверсії синтез-газу в метанол за один прохід через три полиці реактора синтезу становить близько 10 % (у середньому 3.3 % на одну полицю). Дане порівняння показує перспективність розвитку даного напрямку.

Безумовно важливими моментами для розуміння даного процесу є такі: яка кількість кислоти має бути подана і як її необхідно подавати в реактор, яке співвідношення витрат пара: ПГ є оптимальним, яким повинен бути оптимальний час перебування реакційної суміші в реакторі. Метою постановки наступних серій дослідів було саме одержання відповідей на ці питання.

З урахуванням того, що нітратна кислота має температуру кипіння вище ніж вода, можна використовувати роздільну конденсацію нітратної кислоти й продуктів реакції. Нітратна кислота, сконденсована таким чином, буде являти собою водний розчин, який можна повернути в реактор. Для визначення впливу концентрації нітратної кислоти у водному розчині на вихід метанолу, поставлена серія дослідів, у яких концентрація нітратної кислоти змінювалася від 0 до 56 % для різних співвідношень газ : пара. Розчин нітратної кислоти краплями подавався через кришку реактора на розігріте до температури близько 673 К дно реактора. Витрата розчину нітратної кислоти у всій серії дослідів була однаковою і складала 200 мл/г. Результати, отримані в цій серії дослідів, наведені у вигляді графіків і представлені на рис. 5.4.

Аналізуючи отримані залежності, можна зробити висновок про те, що збільшення концентрації нітратної кислоти до 5 % призводить до помітного збільшення концентрації отриманого розчину метанолу. Максимальна концентрація метанолу у водному розчині склала $\sim 3\%$, відповідає вмісту нітратної кислоти в розчині 5% (співвідношення пара – газ 2:1). Подальше збільшення концентрації нітратної кислоти в розчині, який подається на випаровування, не призводить до збільшення концентрації метанолу. В умовах, реалізованих при проведенні цієї серії експериментів, вдалося досягти ступеня конверсії $\sim 3,5\%$.

Аналіз залежності виходу метанолу та ступеня конверсії ПГ в метанол в цій серії дослідів зведено в табл. 5.2.

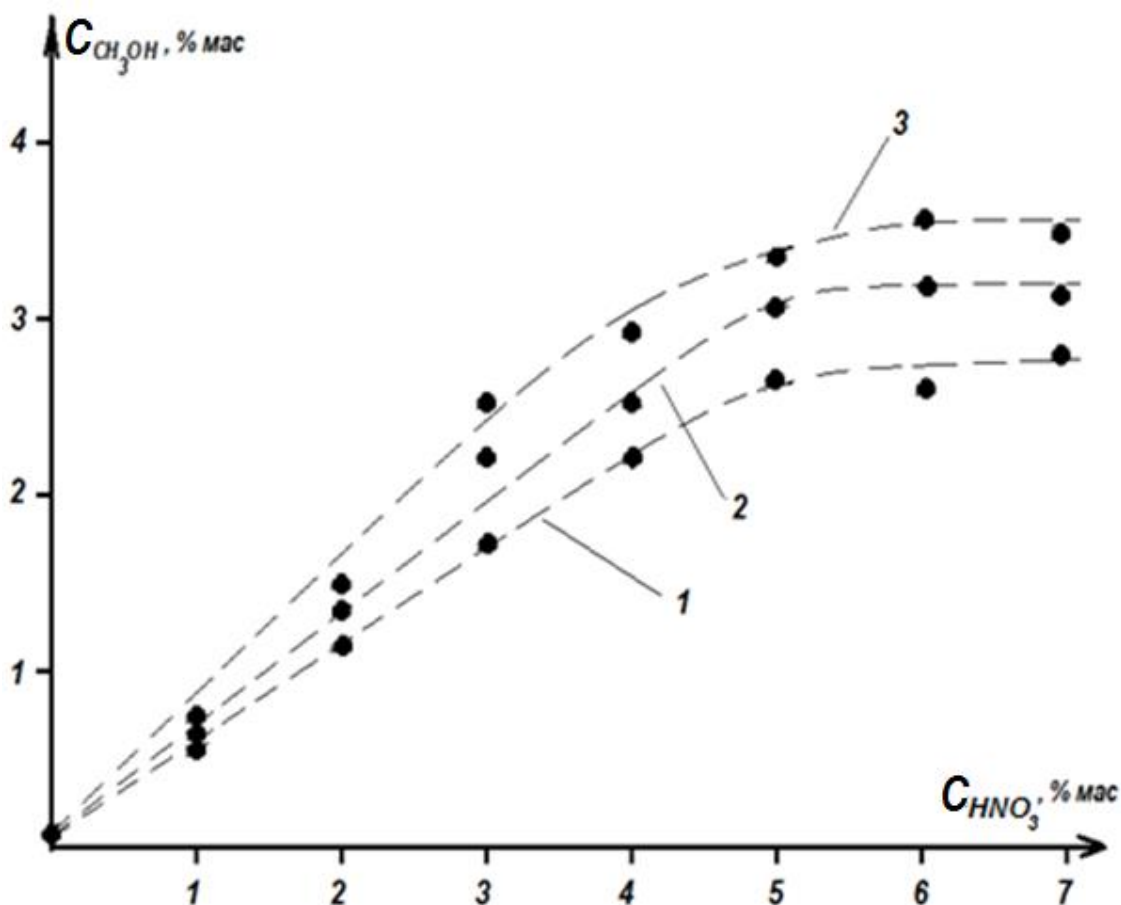


Рис. 5.4. Залежність концентрації метанолу від концентрації нітратної кислоти у воді, яка подається на випаровування (лампа ДРТ-100):

- 1 – співвідношення пара-газ 1:2;
- 2 – співвідношення пара-газ 1:1;
- 3 – співвідношення пара-газ 2:1

На підставі отриманих в табл. 5.2 даних можна побудувати залежність ступеня конверсії метану в метанол від концентрації нітратної кислоти у водному розчині для різних значень співвідношення пара-газ для системи пара – газ – нітратна кислота. Ця залежність наведена на рис. 5.5.

Як впливає з аналізу рис. 5.2 та 5.5, введення замість перекису водню нітратної кислоти дозволяє до 1,5 разів збільшити ступінь конверсії метану в метанол. Це доводить, що генератор гідроксильних радикалів на основі фотолізу нітратної кислоти, який працює на довжині хвилі 335 нм, є ефективнішим ніж генератор на основі фотолізу перекису водню, який працює на довжині хвилі 240 нм.

Ступінь конверсії метану в метанол фотоавтокаталітичним способом
у системі пара – ПГ – нітратна кислота

Співвідношення пара-газ	Концентрація нітратної кислоти у водному розчині на вході установки %	Концентрація метанолу у водному розчині, %	Маса метанолу у водному розчині, г	Кількість речовини (метанолу) у водному розчині, моль	Ступінь конверсії, %
1	2	3	4	5	6
1:2	0,0	0,0	0,0	0,000	0,00
	1,0	0,60	1,20	0,038	0,14
	2,0	1,16	2,32	0,073	0,27
	3,0	1,76	3,52	0,110	0,41
	4,0	2,21	4,42	0,138	0,52
	5,0	2,52	5,04	0,156	0,59
	6,0	2,40	2,80	0,15	0,56
1:1	0,0	0,0	0,00	0,000	0,00
	1,0	0,7	1,40	0,044	0,34
	2,0	1,38	2,76	0,086	0,64
	3,0	2,25	4,50	0,141	1,05
	4,0	2,55	5,10	0,159	1,19
	5,0	3,10	6,20	0,194	1,45
	6,0	3,21	6,42	0,202	1,49
	7,0	3,12	6,24	0,197	1,46

1	2	3	4	5	6
2:1	0,0	0,0	0,00	0,000	0,00
	1,0	0,80	1,60	0,050	0,75
	2,0	1,51	3,02	0,094	1,40
	3,0	2,50	5,00	0,156	2,33
	4,0	2,91	5,82	0,181	2,70
	5,0	3,29	6,58	0,206	3,07
	6,0	3,51	7,02	0,219	3,27
	7,0	3,39	6,78	0,213	3,18

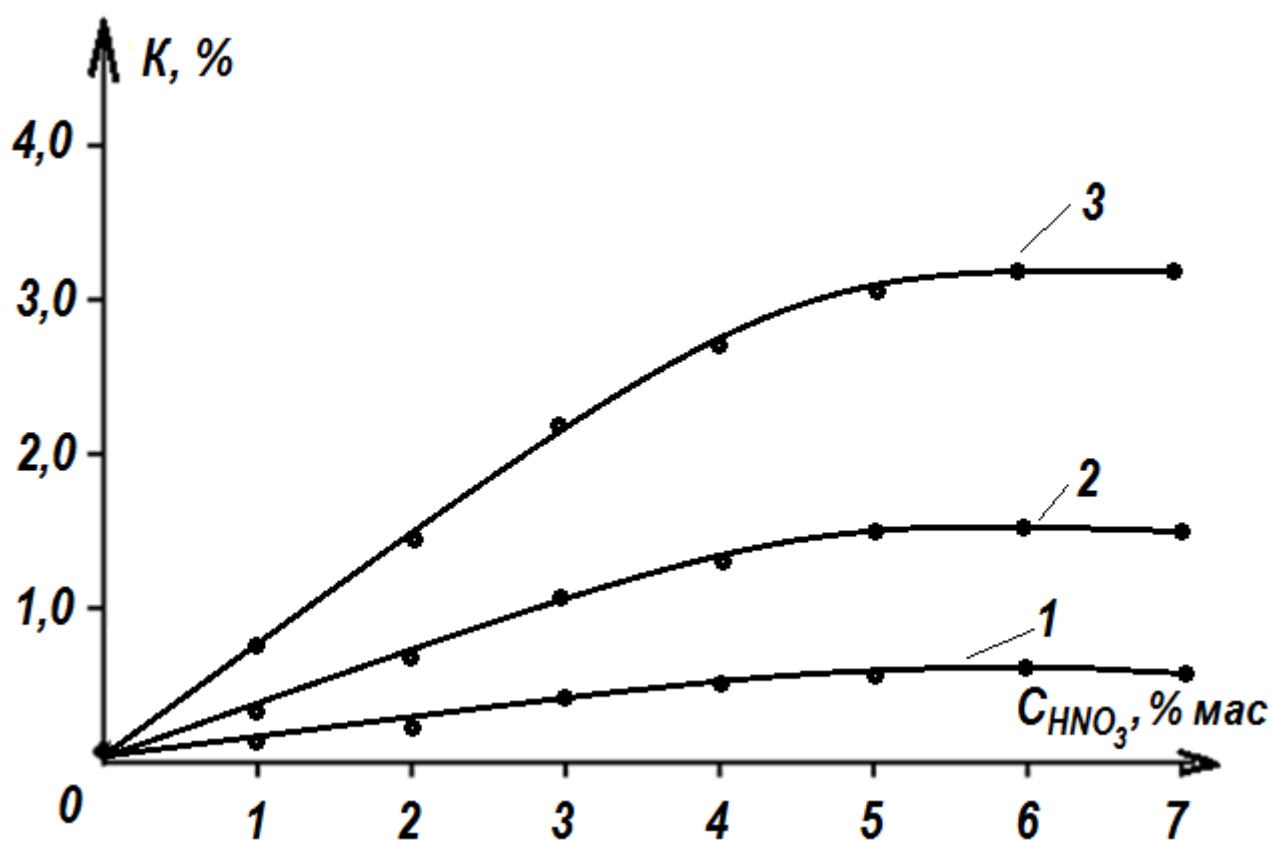


Рис. 5.5. Залежність ступеня конверсії метану в метанол від концентрації нітратної кислоти у водному розчині, що подається на випаровування:

1 – співвідношення пара-газ 1:2;

2 – співвідношення пара-газ 1:1;

3 – співвідношення пара-газ 2:1

Збільшення співвідношення пара-газ, як і в попередньому випадку, приводить до збільшення ступеня конверсії. Так при співвідношенні 2:1 ступінь конверсії складає ~ 3 % при концентрації нітратної кислоти у водному розчині, що подається на випаровування ~ 5 %. При співвідношенні 1:1 в аналогічних умовах ступінь конверсії метану складає ~ 1,5 % Однак при співвідношенні 2:1 вдвічі збільшується кількість енергії, яку необхідно витратити на випаровування водного розчину нітратної кислоти. Таким чином можна зробити висновок, що кількість утворюваного метанолу, залежить від кількості молекул нітратної кислоти, що розкладається внаслідок фотолізу, тобто від кількості генерованих в процесі гідроксильних радикалів.

Аналізуючи вплив співвідношення витрат пара : газ на концентрацію утворюваного метанолу можна зробити висновок про те, що зміна співвідношення у два рази від співвідношення пара : газ, відповідно до рівнянь реакцій, тобто 1:1 у бік збільшення або зменшення, призводить до майже пропорційної зміни ступеня конверсії, але концентрація водного розчину метанолу майже не змінюється. При цьому збільшення у два рази витрати пари призведе до збільшення у два рази витрати енергії на випаровування води, а збільшення у два рази витрати газу знизить ступінь конверсії й призведе до збільшення енергії на рециркуляцію газу.

У такий спосіб з наведених даних можна зробити висновок, що найбільш оптимальним є співвідношення газ : пара – 1:1, а концентрація нітратної кислоти у водному розчині, який подається на випаровування, повинна становити 5 %.

Слід зазначити, що у рідких продуктах процесу ніяких інших, крім метанолу, кисневмісних органічних продуктів не виявлено. Це вказує на ~ 100 % селективність запропонованого процесу для системи пара-газ-нітратна кислота.

5.1.3. Дослідження впливу потужності опромінення на концентрацію утворюваного метанолу. Як випливає з аналізу процесу одержання гідроксильних радикалів, наведеного в розділі 3, даний процес має залежати і від кількості відповідних фотонів УФ- випромінювання, які потрапляють у реакційний об'єм. Кількість фотонів визначається потужністю джерела УФ- випромінювання. При дослідженні фотоавтокаталітичної конверсії метану в метанол як джерело випро-

мінювання використовувалися ртутні лампи високого тиску типу ДТР. Потужність ламп, що було використано у дослідженні, складала 100 Вт, 240 Вт, 400 Вт і 1000 Вт.

Результати експериментальних досліджень впливу потужності випромінювання на концентрацію метанолу у водному розчині на виході установки для системи водна пара – метан – перекис водню при співвідношенні пара : газ – 1:1 і концентрації перекису водню у водному розчині, що випаровувався, 5 % наведені на рис. 5.6.

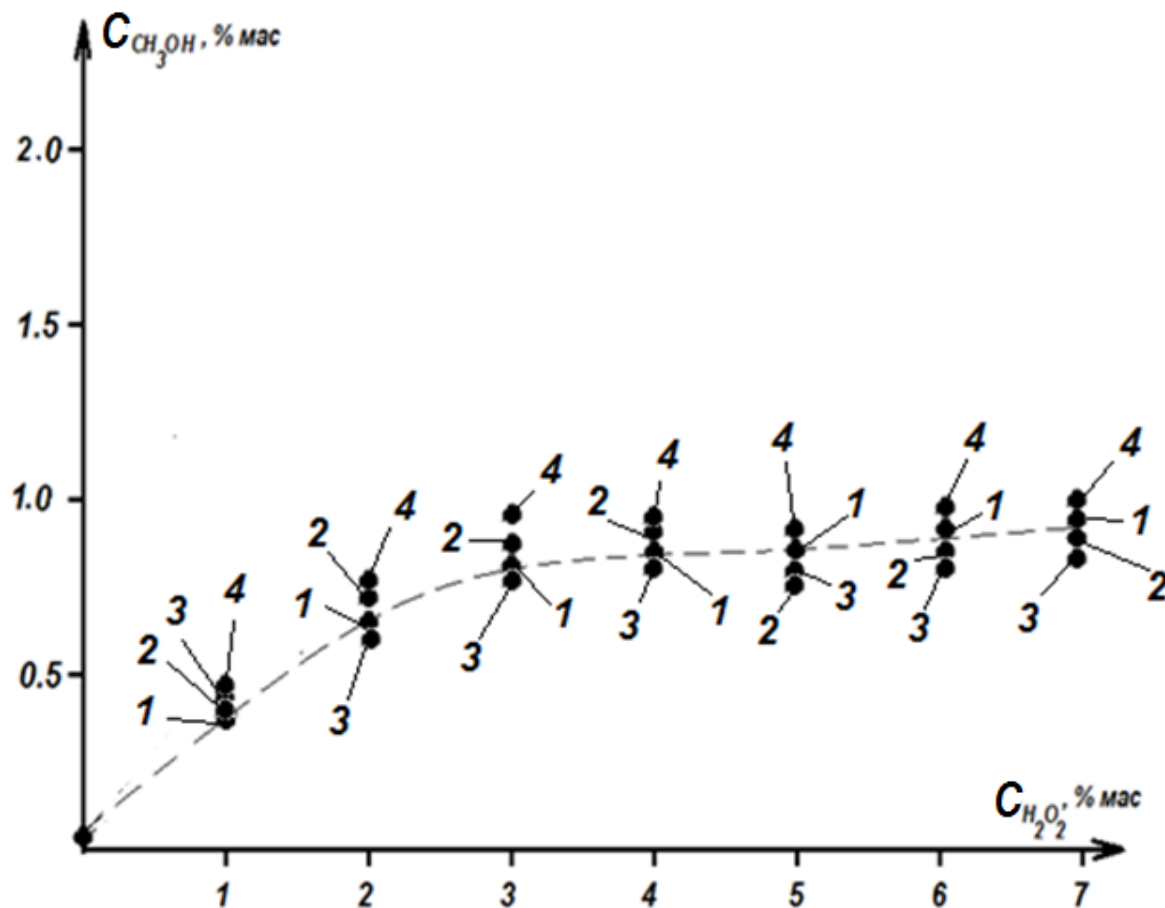


Рис. 5.6. Залежність концентрації утворюваного метанолу від потужності джерела УФ – випромінювання для системи $CH_4 - H_2O - H_2O_2$:

1 – Ртутна лампа ДТР-100; 2 – Ртутна лампа ДТР-240;

3 – Ртутна лампа ДТР-400; 4 – Ртутна лампа ДТР-1000

Результати експериментальних досліджень впливу потужності випромінювання на концентрацію метанолу у водному розчині на виході установки для системи водна пара – метан – нітратна кислота при співвідношенні пара : газ – 1:1 і

концентрації нітратної кислоти у водному розчині, що випаровувався, 5 % наведені на рис. 5.7.

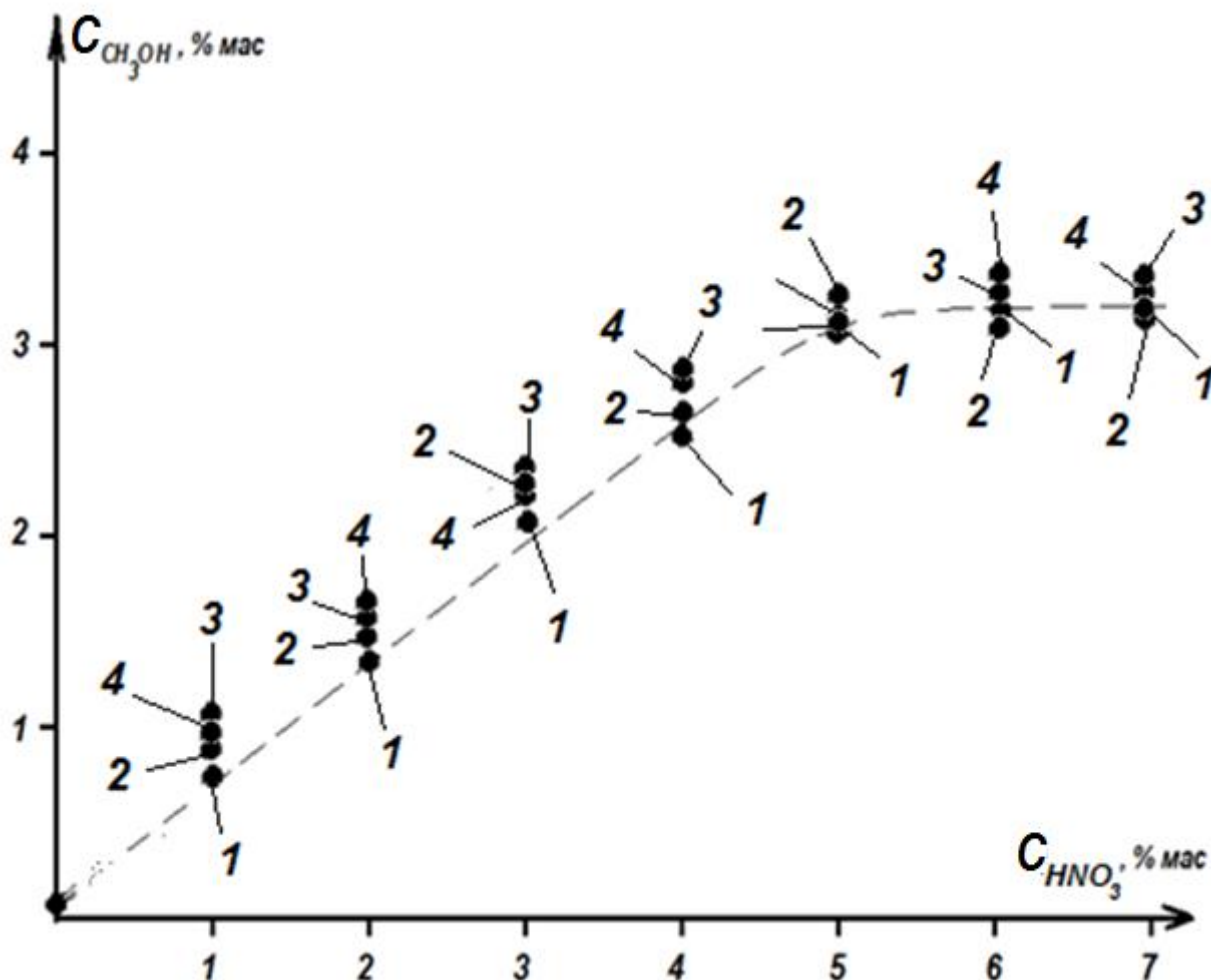


Рис. 5.7. Залежність концентрації утворюваного метанолу від потужності джерела УФ – випромінювання для системи $CH_4 - H_2O - HNO_3$:

1 – Ртутна лампа ДТР -100; 2 – Ртутна лампа ДТР -240;

3 – Ртутна лампа ДТР -400; 4 – Ртутна лампа ДТР -1000

Аналізуючи результати досліджень, наведені на рис. 5.6 та 5.7, можна зробити висновок, що зміна потужності ртутного джерела випромінювання в межах від 100 Вт до 1000 Вт майже не приводить до пропорційної зміни концентрації метанолу на виході установки. Отже можна зробити висновок, що потужності ртутної лампи в 100 Вт достатньо для проведення процесу прямої конверсії метану в метанол на лабораторній установці. Це підтверджують розрахунки, здійснені в роз-

ділі 3, щодо співвідношення кількості молекул нітратної кислоти та/або перекису водню в реакційному об'ємі, що опромінюється, до кількості фотонів значно менше одиниці. Пояснюється це тим, що швидкість руху реакційної суміші усередині реактора не велика (~ 0.01 м/с), і світлового потоку лампи ДРТ-100 цілком достатньо для фоторозкладання нітратної кислоти або перекису водню в умовах лабораторної установки. При масштабуванні реактора лабораторної установки до напівпромислового зразка, враховуючи розміри реактора й зміна швидкості реакційної суміші в реакторі, рекомендовано використовувати лампу ДРТ-1000.

5.2. Дослідження процесу прямої конверсії ПБГ в метанол фотоавтокаталітичним способом.

Відомо, що зв'язок С–Н в метані є найбільш сильний у порівнянні з іншими алканами. Отже, логічно припустити, що використання у якості сировини ПБГ може підвищити концентрацію метанолу на виході установки фотоавтокаталітичної конверсії. Як і у випадку з метаном, аналіз зразків, отриманих у результаті дослідів, проводився хроматографічним методом у спеціалізованій лабораторії.

- При проведенні експериментальних досліджень ставилися наступні завдання:
- експериментальне підтвердження теоретичних припущень;
 - визначення каталітичної дії перекису водню, нітратної кислоти, суміші перекису водню й нітратної кислоти, оксидів азоту на процес прямої конверсії ПБГ в метанол;
 - визначення впливу діапазону УФ- випромінювання на хід процесу прямої конверсії ПБГ в метанол;
 - визначення впливу співвідношення витрат ПБГ, води, перекису водню й фотокаталізатора на хід процесу;
 - визначення основних параметрів реакції.

За базовий (порівняльний) дослід був прийнятий дослід, у якому суміш водна пара – ПБГ у співвідношенні 1:1 пропускала через реактор при відсутності УФ-випромінювання. Вихід метанолу в такому досліді дорівнює нулю при будь-яких співвідношеннях водна пара – ПБГ.

У роботі була проведена серія дослідів, у якій у гарячий реактор краплями подавали воду (водна пара утворювалася безпосередньо в реакторі) і продувався ПБГ. ПГС, яка утворювалася в реакторі, опромінювалася зовнішнім джерелом УФ – випромінювання через кварцове вікно. У якості джерел УФ – випромінювання використовувалися ртутні лампи високого тиску ДРТ потужністю 100 Вт, 240 Вт, 400 Вт, і 1000 Вт. Витрата ПБГ у цій серії дослідів становила 150, 300 та 600 л/г, а витрата води 200 мл/г, що в перерахуванні на водну пару становить 300 л/г. Вихід метанолу в сконденсованому погоні становив ~ від 0.001 – 0.01 % мас.

Зміна витрати ПБГ при фіксованій витраті води (водної пари) до істотних змін концентрації метанолу у водному розчині не приводила. Таким чином, ступінь конверсії ПБГ в метанол є практично нульовою. Пояснюється це як і в попередньому випадку тим, що в даних умовах практично не утворюються гідроксильні радикали. УФ- випромінювання з довжиною хвилі $\lambda < 180$ нм практично не пропускається повітрям, яке перебуває між лампою й кварцовим склом і самим кварцовим склом. Тому процес фотолізу води не спостерігається.

5.2.1. Дослідження впливу концентрації пари перекису водню в реакційній суміші на процес прямої конверсії ПБГ в метанол при використанні УФ-випромінювання. Для визначення впливу пари перекису водню на процес прямої конверсії ПБГ в метанол, були проведені наступні дослідження. У порожній реактор, дно якого розігріте до температури близько 673 К, краплями подавався розчин перекису водню й подавався ПБГ. ПГС, що утворювалася в реакторі, зазнавала дії УФ- опромінення. Опромінена ПГС видалялася з реактора через холодильник конденсатор і збиралася в приймаючій ємності. Конденсат із прийомної ємності аналізувався хроматографічним методом на вміст метанолу й інших кисневмісних продуктів. Дослідження проводилися при постійній витраті і концентраціях водного розчину перекису водню, що краплями подавався в реактор, та витратах ПБГ 150, 300 та 600 л/г для забезпечення співвідношення пара – газ 2:1, 1:1 та 1:2 відповідно. Результати досліджень наведені на рис. 5.8.

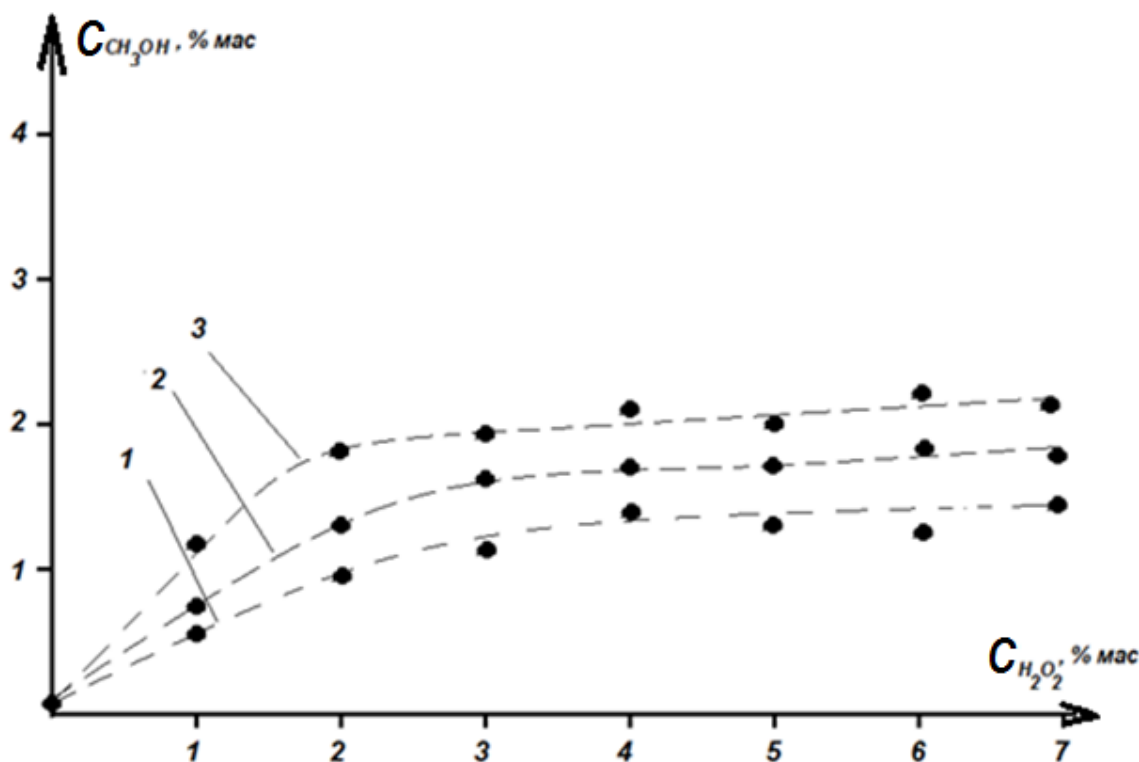


Рис. 5.8. Залежність концентрації утворюваного метанолу від концентрації перекису водню у воді, яка подається на випарювання (Лампа ДРТ-100):
 1 – співвідношення пара-ПБГ 1:2; 2 – співвідношення пара-ПБГ 1:1;
 3 – співвідношення пара-ПБГ 2:1

Як випливає з аналізу експериментальних даних, уведення пари перекису водню призводить до істотного збільшення концентрації утворюваного метанолу. Концентрація метанолу у водному розчині зросла до $\sim 2\%$. Поясненням цього є те, що фотоліз пари перекису водню відбувається на довжині хвилі 240 нм.

При збільшенні концентрації перекису водню більше 5% збільшення концентрації метанолу не спостерігається. Це може бути пояснено тим, що в системі, яка розглядається, настає стан рівноваги. Слід також зазначити, що зміна співвідношення пара – ПБГ у бік збільшення або зменшення також суттєво не змінює картину виходу метанолу.

Таким чином з наведених даних можна зробити висновок, що мольне співвідношення пара – ПБГ повинне бути близьким до 1:1, а концентрація перекису водню у водному розчині, який подається на випарювання, повинне бути близькою до 5% мас.

Ступінь конверсії ПБГ в метанол фотоавтокаталітичним способом
у системі пара – ПБГ – перекис водню

Співвідношення пара-газ	Концентрація перекису водню у водному розчині на вході установки, %	Концентрація метанолу у водному розчині на виході установки, %	Маса метанолу у водному розчині, г	Кількість речовини (метанолу) у водному розчині, моль	Ступінь конверсії, %
1	2	3	4	5	6
1:2	0,0	0,0	0,0	0,000	0,00
	1,0	0,5	1,0	0,031	0,12
	2,0	0,9	1,8	0,056	0,21
	3,0	1,1	2,2	0,069	0,26
	4,0	1,5	3,0	0,094	0,35
	5,0	1,4	2,8	0,088	0,33
	6,0	1,4	2,8	0,088	0,33
	7,0	1,5	3,0	0,094	0,34
1:1	0,0	0,0	0,0	0,000	0,00
	1,0	0,7	1,4	0,044	0,33
	2,0	1,3	2,6	0,081	0,61
	3,0	1,7	3,4	0,106	0,79
	4,0	1,8	3,6	0,112	0,84
	5,0	1,8	3,6	0,112	0,84
	6,0	1,9	3,8	0,119	0,89
	7,0	1,9	3,8	0,119	0,89

1	2	3	4	5	6
2:1	0,0	0,0	0,0	0,000	0,00
	1,0	1,2	2,4	0,075	1,12
	2,0	1,9	3,8	0,119	1,77
	3,0	2,0	4,2	0,135	2,00
	4,0	2,3	4,4	0,138	2,05
	5,0	2,2	4,5	0,141	2,10
	6,0	2,3	4,6	0,144	2,15
	7,0	2,2	4,6	0,144	2,15

Час перебування реакційної суміші в реакторі складає 20, 30 та 60 с відповідно для співвідношень пара – газ 2:1, 1:1 та 1:2 відповідно.

Результати аналізу виходу метанолу та ступеня конверсії ПБГ в метанол при різних умовах здійснення процесу наведені в табл. 5.3.

Проведений аналіз показників процесу дозволив одержати залежність ступеня конверсії ПБГ від концентрації перекису водню у водному розчині, що подається на випаровування при різних співвідношеннях пара-ПБГ. Ці залежності наведені на рис. 5.9.

Як впливає з результатів дослідження, збільшення співвідношення пара-ПБГ призводить до збільшення ступеня конверсії. Так в аналогічних умовах при співвідношенні 1:1 ступінь конверсії метану складає ~ 0,85 %, а при співвідношенні 2:1 ступінь конверсії складає ~ 2,1 % при концентрації перекису водню у водному розчині, що подається на випаровування ~ 5 %. Однак при цьому вдвічі збільшується кількість енергії, яку необхідно витратити на випаровування водного розчину перекису водню. Таким чином заміна ПГ на ПБГ призводить до збільшення як виходу метанолу так і ступеня конверсії газу в метанол в 1,05–1.1 рази, що підтверджує теоретичні припущення.

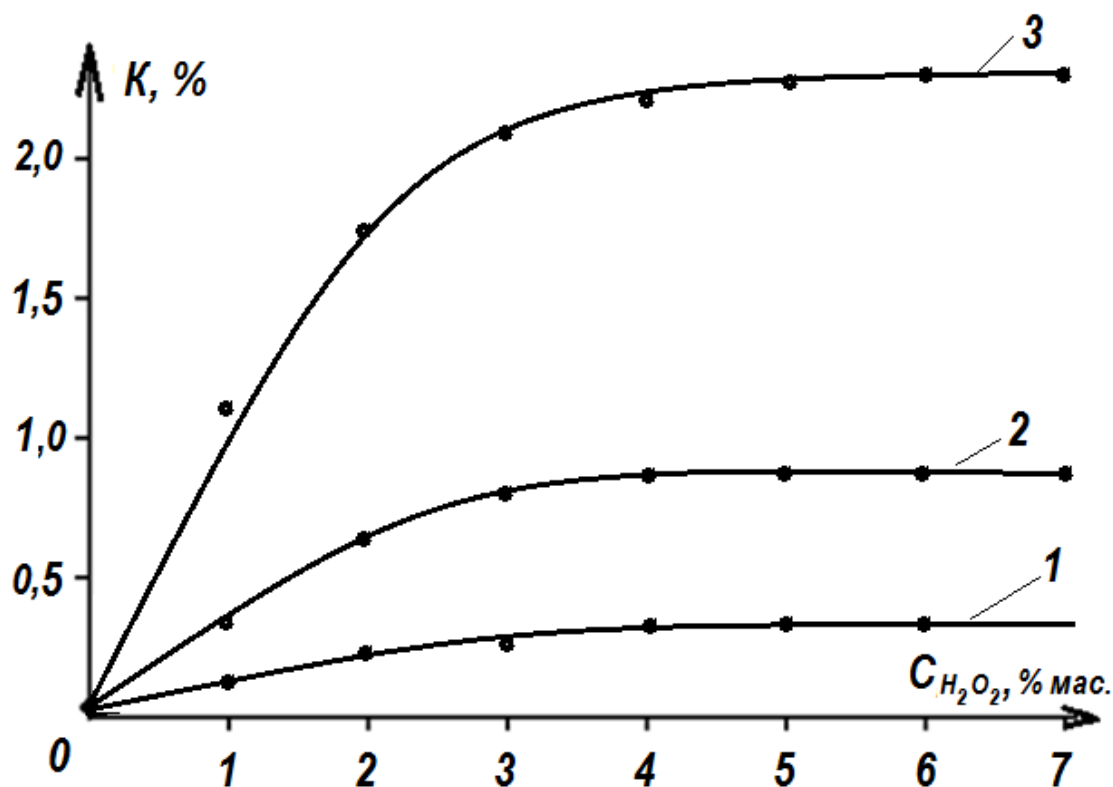


Рис. 5.9. Залежність ступеня конверсії ПБГ в метанол від концентрації перекису водню в водному розчині, що подається на випаровування:

- 1 – співвідношення пара-ПБГ 1:2;
- 2 – співвідношення пара-ПБГ 1:1;
- 3 – співвідношення пара-ПБГ 2:1.

Слід зазначити, що у рідких продуктах процесу ніяких інших, крім метанолу, кисневмісних органічних продуктів не виявлено. Це вказує на $\sim 100\%$ селективність процесу, що запропоновано, для системи пара – ПБГ-перекис водню.

Таким чином можна зробити висновок, що кількість утворюваного метанолу залежить від кількості молекул перекису водню, що розкладається внаслідок фотолізу, тобто від кількості генерованих гідроксильних радикалів.

5.2.2. Дослідження впливу концентрації пари нітратної кислоти в реакційній суміші на процес прямої конверсії ПБГ в метанол при використанні УФ- опромінення. Для експериментального підтвердження теоретичних припущень у реактор фотоавтокаталітичної конверсії ПБГ в метанол, який показаний на рис. 2.3., краплями подавали водний розчин нітратної кислоти заданої концентра-

ції. Водну пару одержували безпосередньо в реакторі шляхом кипіння води. Кількість одержуваної пари регулювалася за допомогою ЛАТра, через який живився нагрівальний елемент. Таким чином, потік ПБГ, змішаний з водною парою та парою нітратної кислоти, піддавався дії УФ- опромінення. Опромінена реакційна суміш видалялася з реактора на охолодження й конденсацію.

Витрата водного розчину нітратної кислоти складала 200 мл/г, що в перерахунку на пару становило 300 л/г, а витрата ПБГ становила 150, 300 та 600 л/г, що забезпечувало співвідношення пара – ПБГ на рівні 2:1, 1:1 та 1:2 відповідно. Залежність концентрації метанолу у водному розчині від концентрації нітратної кислоти у розчині, що подавався на випаровування наведена на рис. 5.10.

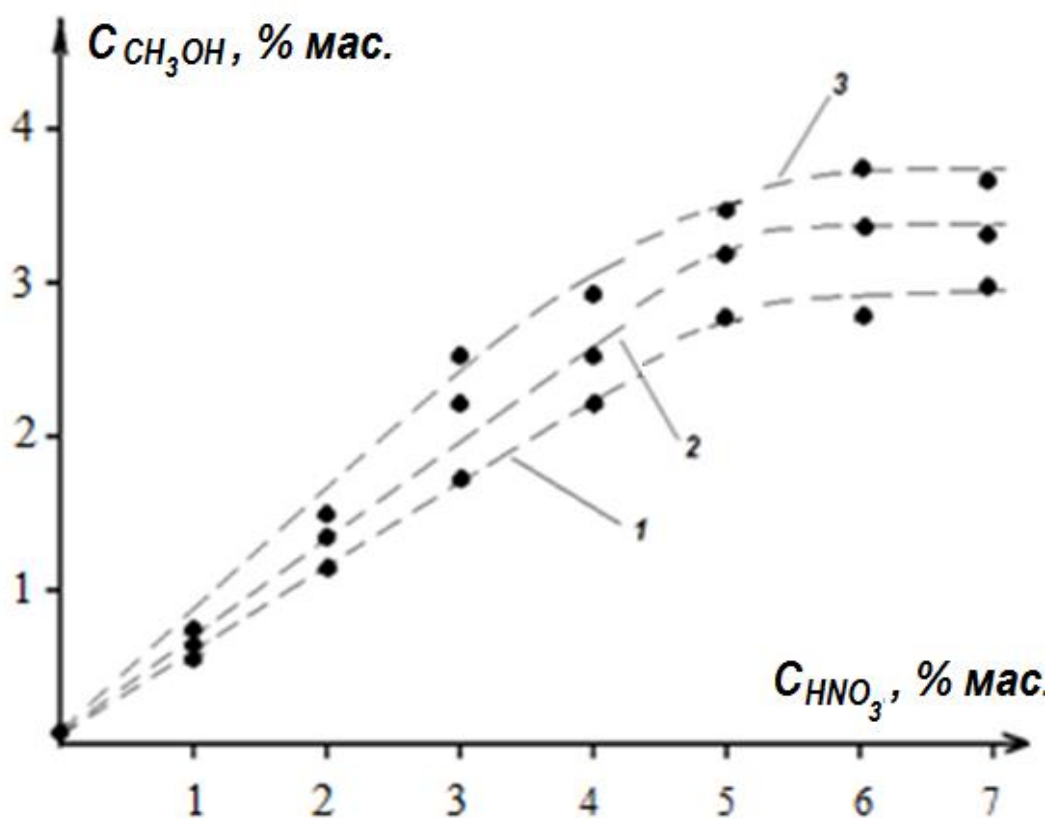


Рис. 5.10. Залежність концентрації метанолу від концентрації нітратної кислоти у воді, яка подається на випаровування, при фотоавтокатлітичній конверсії ПБГ в метанол (лампа ДРТ-100):

1 – співвідношення пара-газ 1:2;

2 – співвідношення пара-газ 1:1;

3 – співвідношення пара-газ 2:1.

Аналізуючи отримані залежності, можна зробити висновок, що як і у випадку з метаном, збільшення концентрації нітратної кислоти до 5 % призводить до помітного збільшення концентрації отриманого розчину метанолу. Максимальна концентрація метанолу у водному розчині склала ~ 3,5 %, відповідає концентрації нітратної кислоти в розчині 5 %. Подальше збільшення концентрації нітратної кислоти в розчині, який подається на випарювання, не призводить до збільшення концентрації метанолу, тобто не призводить до збільшення ступеня конверсії ПБГ в метанол. В умовах, реалізованих при проведенні цієї серії експериментів, вдалося досягти ступеня конверсії ~ 3,65 %.

Аналізуючи вплив співвідношення витрат пара – ПБГ на концентрацію утвореного метанолу, можна зробити висновок про те, що зміна співвідношення у два рази від оптимального (співвідношення пара- ПБГ, відповідне до рівнянь реакцій, тобто 1:1) убік збільшення або зменшення, не приводить до відчутних змін результату. При цьому збільшення у два рази витрати пари приведе до збільшення у два рази витрати енергії на випарювання води, а збільшення у два рази витрати ПБГ знизить ступінь конверсії й приведе до збільшення енергії на рециркуляцію газу. Таким чином з наведених даних можна зробити висновок, що як і у випадку з метаном, мольне співвідношення пара – ПБГ повинне бути близьким до 1:1, а концентрація нітратної кислоти у водному розчині, який подається на випарювання, повинне бути близьким до 5 % мас.

Аналіз виходу метанолу та ступеня конверсії ПБГ в метанол в цієї серії дослідів зведено в табл. 5.4.

На підставі отриманих в табл. 5.4. даних можна побудувати залежності ступеня конверсії від концентрації нітратної кислоти при різних співвідношення пара –ПБГ. Ці залежності у вигляді графіків наведені на рис. 5.11.

Ступінь конверсії ПБГ в метанол фотоавтокаталітичним способом
у системі пара – ПБГ – нітратна кислота

Співвідношення пара-газ	Концентрація нітратної кислоти у водному розчині на вході установки, %	Концентрація метанолу у водному розчині, %	Маса метанолу у водному розчині, г	Кількість речовини (метанолу) у водному розчині, моль	Ступінь конверсії, %
1	2	3	4	5	6
1:2	0,0	0,00	0,00	0,000	0,00
	1,0	0,60	1,20	0,038	0,14
	2,0	1,15	2,30	0,072	0,27
	3,0	1,75	3,50	0,109	0,41
	4,0	2,25	4,50	0,141	0,53
	5,0	2,85	5,70	0,178	0,66
	6,0	2,87	5,74	0,179	0,67
	7,0	3,05	6,10	0,191	0,71
1:1	0,0	0,00	0,00	0,000	0,00
	1,0	0,70	1,40	0,044	0,33
	2,0	1,40	2,80	0,088	0,66
	3,0	2,25	4,50	0,141	1,05
	4,0	2,65	5,30	0,166	1,24
	5,0	3,25	6,50	0,203	1,51
	6,0	3,40	6,80	0,212	1,58
	7,0	3,45	6,90	0,216	1,61

1	2	3	4	5	6
2:1	0,0	0,0	0,00	0,000	0,00
	1,0	0,82	1,64	0,051	0,76
	2,0	1,61	3,21	0,100	1,49
	3,0	2,65	5,30	0,166	2,48
	4,0	2,97	5,94	0,186	2,78
	5,0	3,55	7,10	0,222	3,31
	6,0	3,85	7,70	0,241	3,60
	7,0	3,91	7,82	0,244	3,65

Як впливає з аналізу рис. 5.9 та 5.11, введення замість перекису водню нітратної кислоти дозволяє до 1,5 разів збільшити ступінь конверсії ПБГ в метанол. Це доводить, що генератор гідроксильних радикалів на основі фотолізу нітратної кислоти, який працює на довжині хвилі 335 нм, є ефективнішим ніж генератор на основі фотолізу перекису водню, який працює на довжині хвилі 240 нм. Крім того, ступінь конверсії ПБГ в метанол є в 1,05–1,1 рази вищою за ступінь конверсії ПГ в метанол. Це доводить припущення, що чим слабшим є зв'язок С–Н в молекулі алкану, тим ефективнішим буде процес активації молекули алкану гідроксильним радикалом.

Збільшення співвідношення пара–ПБГ, як і в попередньому випадку, приводить до збільшення ступеня конверсії. Так при співвідношенні 2:1 ступінь конверсії складає ~ 3,65 % при концентрації нітратної кислоти у водному розчині, що подається на випаровування ~ 5 %. При співвідношенні 1:1 в аналогічних умовах ступінь конверсії метану складає ~ 1,61 %. Однак при співвідношенні 2:1 вдвічі збільшується кількість енергії, що необхідно витратити на випаровування водного розчину нітратної кислоти. Таким чином, можна зробити висновок, що кількість утвореного метанолу залежить від кількості молекул нітратної кислоти, що розкладається внаслідок фотолізу, тобто від кількості гідроксильних радикалів.

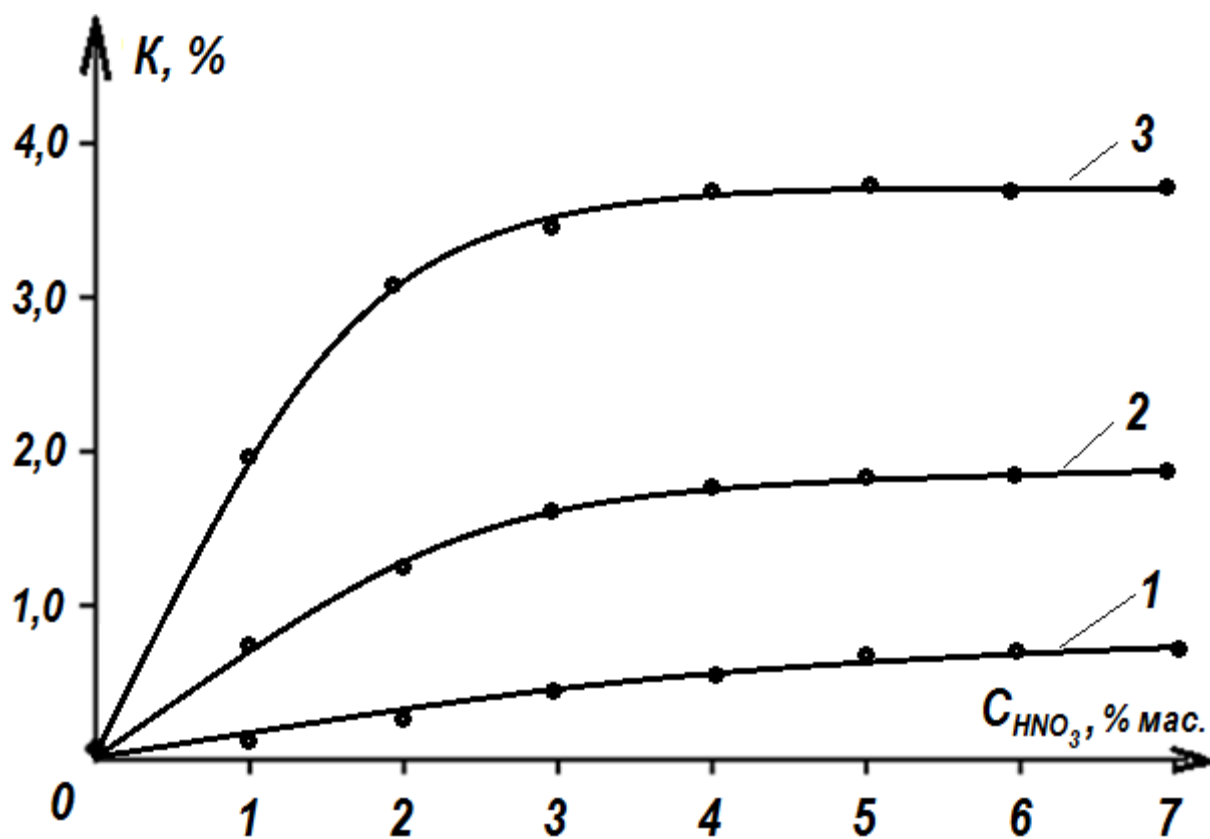


Рис. 5.11. Залежність ступеня конверсії ПБГ в метанол від концентрації нітратної кислоти у водному розчині, що подається на випаровування:

- 1 – співвідношення пара-газ 1:2;
- 2 – співвідношення пара-газ 1:1;
- 3 – співвідношення пара-газ 2:1

Слід зазначити, що у рідких продуктах процесу ніяких інших, крім метанолу, кисневмісних органічних продуктів не виявлено. Це вказує на $\sim 100\%$ селективність процесу, що запропоновано, для системи пара-газ-нітратна кислота.

5.2.3. Дослідження впливу потужності УФ – опромінення на концентрацію метанолу при прямій конверсії ПБГ в метанол. Як впливає з аналізу процесу одержання гідроксильних радикалів, наведеному в розділі 3, даний процес залежить від кількості відповідних фотонів УФ – випромінювання, які потрапляють у реакційний об'єм. Кількість фотонів визначається потужністю джерела УФ – випромінювання.

При дослідженні фотоавтокаталітичної конверсії ПБГ в метанол в якості джерела випромінювання використовувалися ртутні лампи високого тиску типу ДРТ.

Потужність ламп, використовуваних у дослідженні, складала 100 Вт, 240 Вт, 400 Вт, і 1000 Вт.

Результати експериментальних досліджень впливу потужності випромінювання на концентрацію метанолу у водному розчині на виході установки для системи ПБГ- водна пара-перекис водню при співвідношенні пара :газ 1:1 і концентрації перекису водню у водному розчині, що подавався на випарювання, 5 % наведені на рис. 5.12.

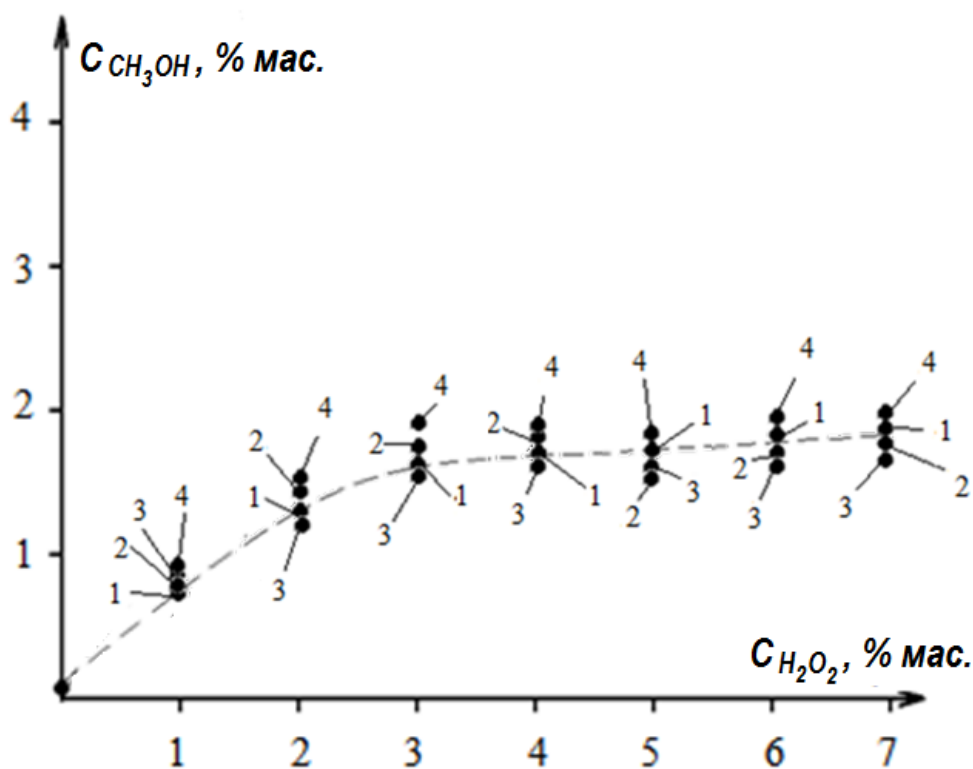


Рис. 5.12. Залежність концентрації утворюваного метанолу, від потужності джерела УФ-випромінювання для системи $H_2O - ПБГ - H_2O_2$:

1 –ДТР-100; 2 –ДТР-240; 3 – ДТР-400; 4 –ДТР-1000

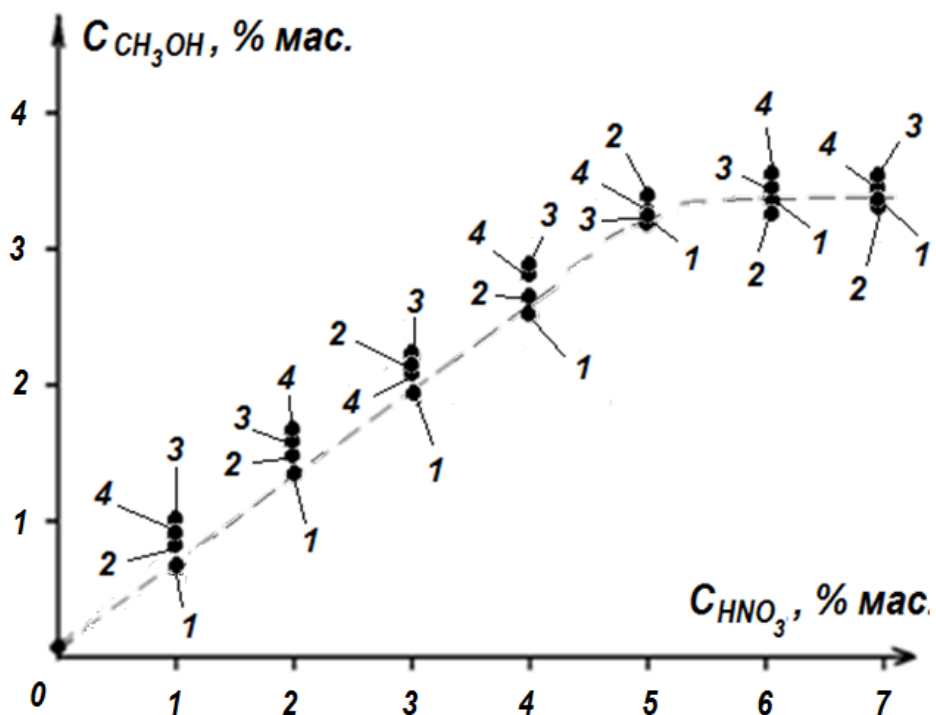


Рис. 5.13. Залежність концентрації утворюваного метанолу від потужності джерела УФ – випромінювання для системи ПБГ – H_2O – HNO_3 :

1 – ДТР-100; 2 – ДТР-240; 3 – ДТР-400; 4 – ДТР-1000

Результати експериментальних досліджень впливу потужності випромінювання на концентрацію метанолу у водному розчині на виході установки для системи ПБГ- водна пара-нітратна кислота при співвідношенні газ – водна пара 1:1, і концентрації нітратної кислоти у водному розчині, що подається на випарювання 5 % наведені на рис. 5.13.

Як впливає з результатів досліджень залежності концентрації утворюваного метанолу в процесі фотоавтокаталітичної конверсії ПБГ, зміна потужності опромінення не приводить до відчутних змін концентрації утворюваного метанолу. Це підтверджує припущення про те, що кількість фотонів у діапазоні, що цікавить нас, навіть для лампи ДРТ-100 суттєво (більше ніж в 10^5) перевищує кількість молекул нітратної кислоти або молекул перекису водню в об'ємі, що опромінюється.

Отже, з наведеного можна заключити, що для лабораторної установки в якості джерела УФ- випромінювання цілком достатньо використовувати ртутну лампу ДРТ-100.

5.3. Експериментальне дослідження конверсії ПБГ в метанол у видимому діапазоні спектра.

Лабораторна установка, для проведення досліджень практично нічим не відрізняється від установки, використаної в попередньому випадку. Різниця полягає лише в тому, що в реактор подається додатковий потік – діоксиду нітрогену. Діоксид нітрогену генерується в генераторі діоксиду нітрогену. У генераторі протікає реакція розчинення залізних ошурок у концентрованій нітратній кислоті. При цьому є можливість дозування ошурок у генератор. Кількість утворюваного діоксиду нітрогену, визначається розрахунковим шляхом. Утворений у генераторі діоксид нітрогену змішується із ПБГ і подається в реактор на опромінення. У якості джерела випромінювання використовуються кальцієві лампи потужністю 15, 20, і 40Вт. Джерело випромінювання розташовується зовні реактора. Опромінення проводилося через систему світлофільтрів, що пропускають смугу 410 – 430 нм.

5.3.1. Експериментальне дослідження впливу концентрації діоксиду нітрогену на концентрацію метанолу. Для визначення експериментальної залежності концентрації метанолу від концентрації діоксиду нітрогену була поставлена серія експериментів, у якій для співвідношень пара – ПБГ 2:1, 1:1, і 1:2 при опроміненні кальцієвою лампою потужністю 20 Вт концентрація діоксиду нітрогену в ПБГ, який подається в реактор, змінювалася в діапазоні від 0 % до 10 %. Продукти реакції піддавали хроматографічному аналізу.

Аналізуючи результати дослідження, слід зазначити, що за відсутності видимого опромінення (довжина хвилі 420 нм) концентрація утворюваного метанолу дорівнювала нулю при будь-яких концентраціях діоксиду нітрогену. Нульова концентрація метанолу спостерігалася й при опроміненні реакційної суміші видимим світлом (довжина хвилі 420 нм) за відсутності діоксиду нітрогену.

При збільшенні концентрації діоксиду нітрогену в діапазоні від 0 % до 10 % у суміші водна пара- ПБГ, яка подається в реактор, вміст метанолу в продуктах реакції зростає від 0 % до ~ 2,5 %. Слід зазначити, що залежність має явно виражений експоненціальний характер і при концентрації 3–4 % діоксиду нітрогену в ПБГ практично переходить у зону насичення. Тобто подальше збільшення концентрації

діоксиду нітрогену не приводить до збільшення концентрації утворюваного метанолу.

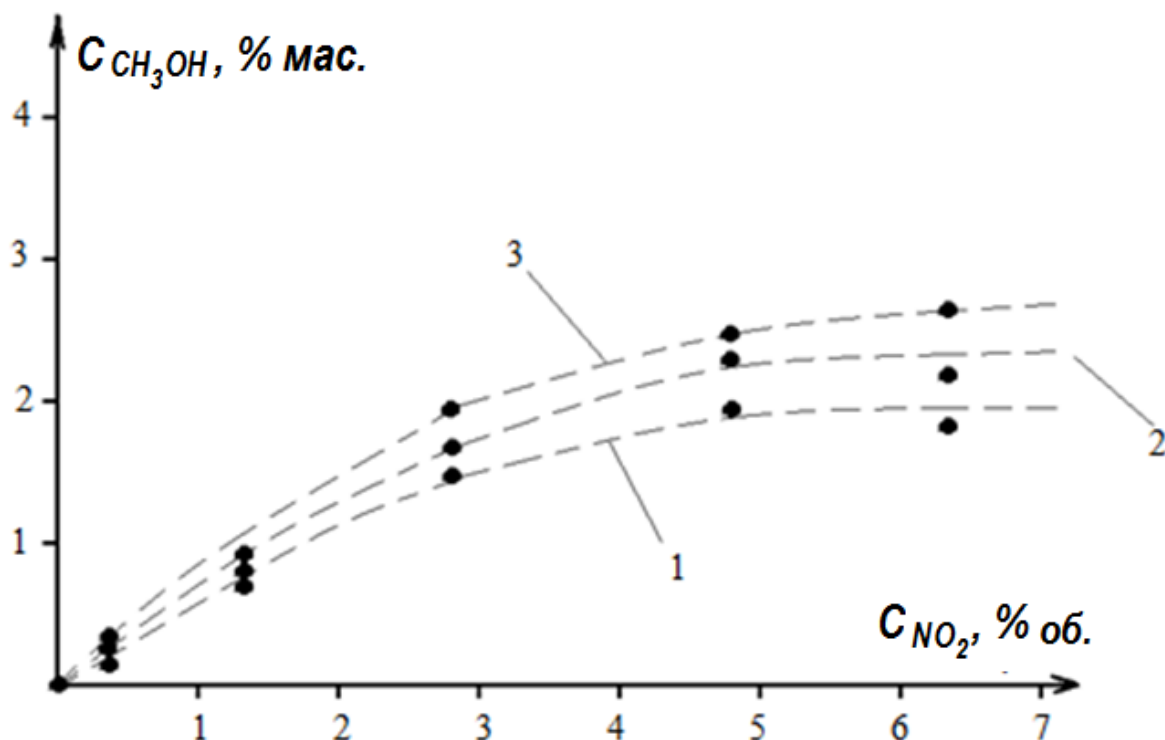


Рис. 5.14. Залежність концентрації утворюваного метанолу від об'ємної концентрації NO_2 у ПБГ, що подається на конверсію:

- 1 – співвідношення пара – газ 2:1;
- 2 – співвідношення пара – газ 1:1;
- 3 – співвідношення пара – газ 1:2.

Також слід зазначити, що зміна співвідношення пара – ПБГ від співвідношення 1:1 у бік збільшення або у бік зменшення у два рази не приводить до пропорційної зміни концентрації утворюваного метанолу. За аналогією з попередніми випадками, можна затверджувати, що оптимальним буде співвідношення пара - ПБГ 1:1.

Аналіз виходу метанолу та ступеня конверсії ПБГ в метанол в цієї серії дослідів зведено в табл. 5.5. На підставі отриманих в табл. 5.5 даних можна побудувати залежності ступеня конверсії ПБГ в метанол від концентрації діоксиду нітрогену при різних співвідношення пара–ПБГ. Ці залежності у вигляді графіків наведені на рис. 5.15.

Ступінь конверсії ПБГ в метанол фотоавтокаталітичним способом
у системі пара – ПБГ – діоксиду нітрогену (видиме світло)

Співвідношення пара-газ	Концентрація діоксиду нітрогену в ПБГ на вході установки %	Концентрація метанолу у водному розчині, %	Маса метанолу у водному розчині, г	Кількість речовини (метанолу) у водному розчині, моль	Ступінь конверсії, %
1:2	0,0	0,00	0,00	0,000	0,00
	0,4	0,15	0,30	0,009	0,03
	1,3	0,75	1,50	0,047	0,18
	2,8	1,45	1,90	0,059	0,22
	4,8	1,90	3,80	0,119	0,44
	6,3	1,88	3,76	0,118	0,43
1:1	0,0	0,00	0,00	0,000	0,00
	0,4	0,30	0,60	0,019	0,14
	1,3	0,80	1,60	0,050	0,37
	2,8	1,70	3,40	0,106	0,79
	4,8	2,30	4,60	0,144	1,07
	6,3	2,28	4,56	0,143	1,06
2:1	0,0	0,0	0,00	0,000	0,00
	0,4	0,40	0,80	0,025	0,37
	1,3	0,95	1,90	0,059	0,89
	2,8	1,90	3,80	0,119	1,77
	4,8	2,50	5,00	0,156	2,33
	6,3	2,70	5,40	0,169	2,52

Збільшення співвідношення пара-ПБГ, як і в попередньому випадку, призводить до збільшення ступеня конверсії. Так при співвідношенні 2:1 ступінь конверсії складає ~ 2,5 % при концентрації діоксиду нітрогену ~ 5 %. При співвідношенні 1:1 в аналогічних умовах ступінь конверсії ПБГ складає ~ 1,05 %. Однак при співвідношенні 2:1 вдвічі збільшується кількість енергії, що необхідно витратити на випаровування води. Таким чином можна зробити висновок, що кількість утвореного метанолу, залежить тільки від кількості гідроксильних радикалів, що утворилися внаслідок взаємодії молекул діоксиду нітрогену та молекул води.

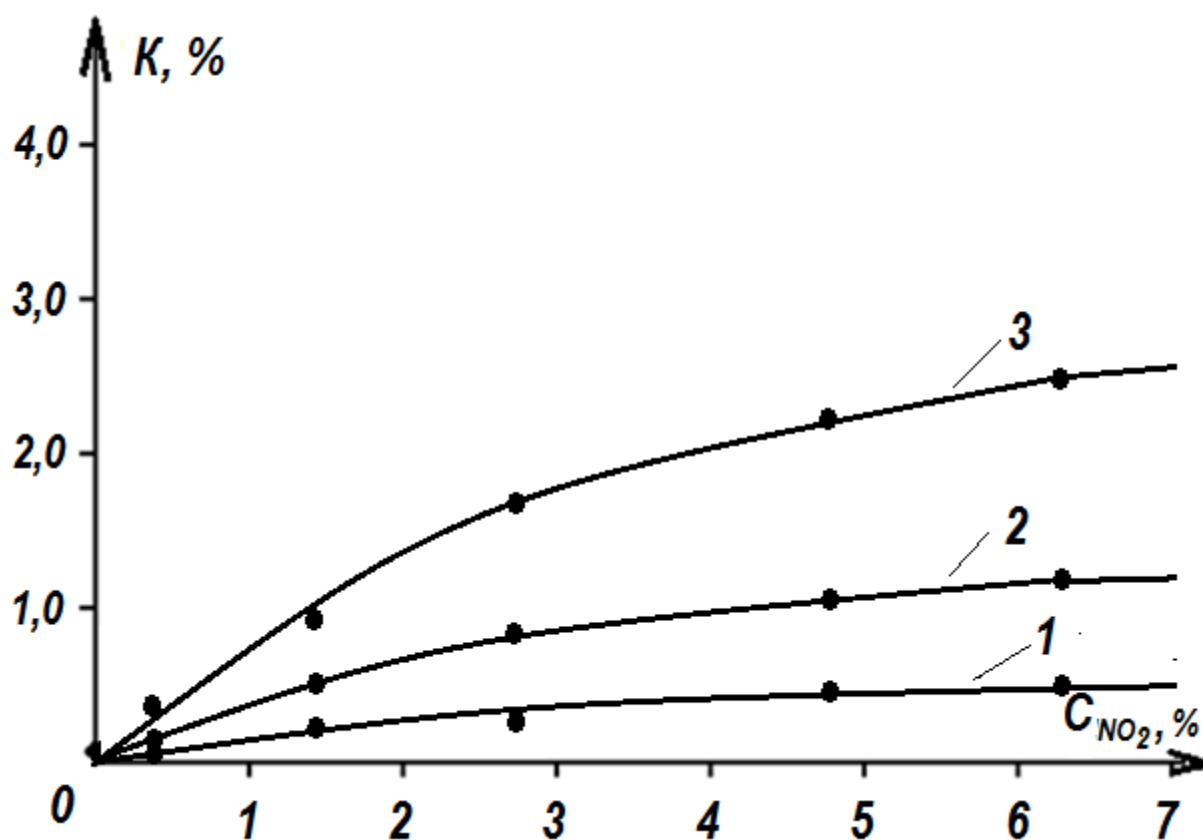


Рис. 5.15. Залежність ступеня конверсії ПБГ в метанол від концентрації діоксиду нітрогену в ПБГ при опроміненні видимим світлом:

- 1 – співвідношення пара – ПБГ 1:2;
- 2 – співвідношення пара – ПБГ 1:1;
- 3 – співвідношення пара – ПБГ 2:1.

Таким чином в роботі на прикладі ПБГ експериментально підтверджено можливість здійснення процесу прямої конверсії алканів в метанол у видимій частині спектру (довжина хвилі 420 нм).

5.3.2. Визначення залежності концентрації метанолу при прямій конверсії ПБГ від потужності джерела видимого випромінювання. Для визначення залежності концентрації метанолу, який утворюється в результаті досліджуваного процесу, була поставлена серія експериментів, у якій реакційна суміш у співвідношенні пара – ПБГ 1:1 при різних концентраціях діоксиду нітрогену опромінювалася кальцієвими лампами потужністю 15, 20, і 40 Вт. Результати досліджень представлені на рис. 5.16.

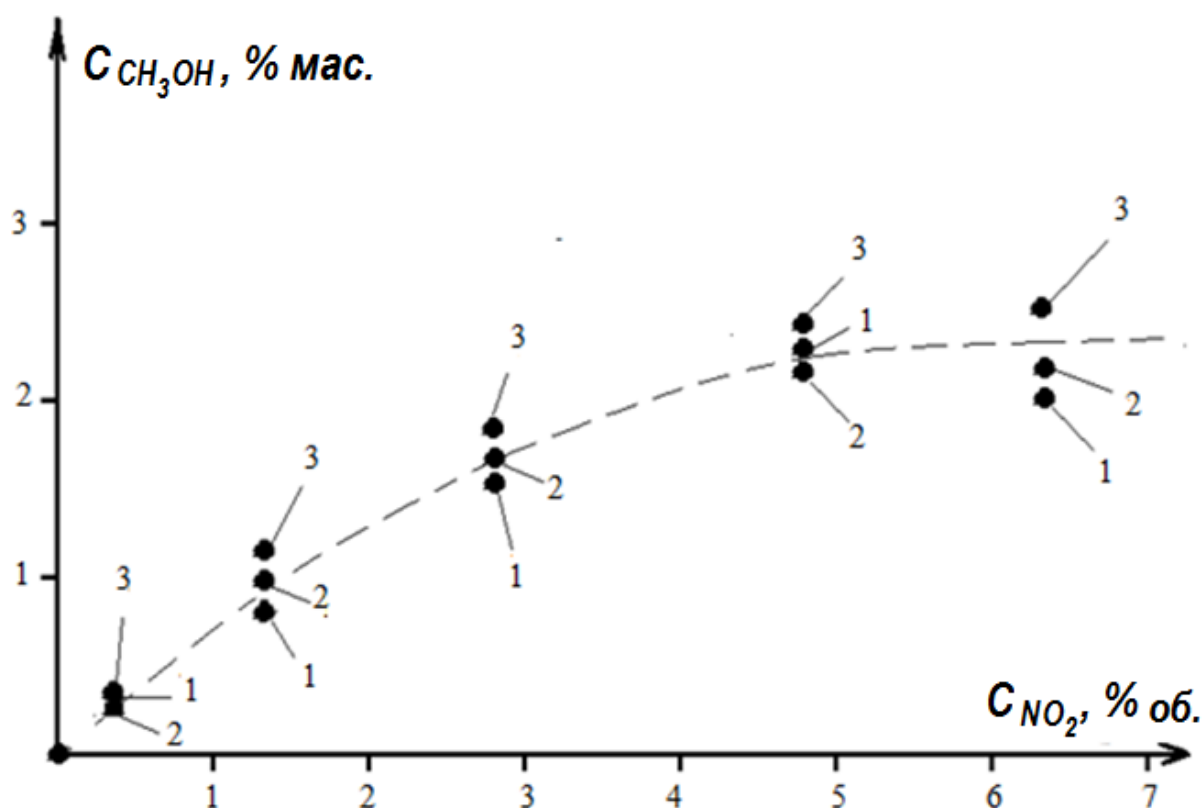


Рис. 5.16. Залежність концентрації метанолу від концентрації діоксиду нітрогену при різних потужностях кальцієвого джерела випромінювання для співвідношення пара-газ 1:1:

- 1 – потужність джерела випромінювання 15 Вт;
- 2 – потужність джерела випромінювання 20 Вт;
- 3 – потужність джерела випромінювання 40 Вт.

Як впливає з результатів дослідження, зміна потужності кальцієвого джерела випромінювання від 20 Вт у бік збільшення й зменшення не дає істотних результатів. Це свідчить про те, що кількість фотонів, випромінюваних кальцієвою лампою потужністю 20 Вт у діапазоні, що цікавить, суттєво перевищує кількість молекул діоксиду нітрогену в реакційному об'ємі.

Час перебування ПГС в реакторі складає 30 секунд. Лінійна швидкість ПГС в реакторі складає 0,01 м/с.

Аналіз результатів експериментального дослідження конверсії ПБГ в метанол у присутності діоксиду нітрогену при опроміненні видимим світлом (довжина хвилі 420 нм) демонструє можливість протікання цього процесу й підтверджує правильність запропонованої теорії.

Ступінь конверсії ПБГ в метанол становить величину близько 2,5 %. Це показує, що запропонована технологія фотоавтокаталітичної конверсії є перспективною і заслуговує подальшого вивчення й розвитку.

Висновки до розділу 5

Експериментально досліджена технологія прямої фотоавтокаталітичної конверсії алканів в метанол на основі фотолізу пари перекису водню, пари нітратної кислоти та суміші діоксиду нітрогену з водною парою, що доводить розроблену в розділі 3 теорію прямої конверсії алканів в метанол.

Встановлено що:

- найбільш ефективним генератором гідроксильних радикалів є процес фотолізу пари нітратної кислоти, якій відбувається в ближньому УФ-діапазоні (довжина хвилі 335 нм);

- для процесу прямої конверсії в системі водна пара – ПГ – перекис водню оптимальним є співвідношення пара – ПГ 1:1 при концентрації перекису водню у водному розчині, що подається на випаровування 3–5 %. При цьому концентрація метанолу у водному розчині на виході установки складає 1,9 %, а ступінь конверсії – 0,9 %. Максимальна концентрація метанолу на виході установки, яку вдалося досягти, спостерігалася при співвідношенні пара – ПГ 2:1. Вона склала 2,2 %. При цьому ступінь конверсії ПГ в метанол склала 2,15 %.

- для процесу прямої конверсії в системі водна пара – ПГ – нітратна кислота оптимальним є співвідношення пара – ПГ 1:1 при концентрації нітратної кислоти у водному розчині, що подається на випаровування 5 %, при цьому концентрація метанолу у водному розчині на виході установки складає 3,2 %, а ступінь конверсії – 1,5 %. Максимальна концентрація метанолу на виході установки, яку вдалося досягти, спостерігалася при співвідношенні пара – ПГ 2:1. Вона склала 3,4 %. При цьому ступінь конверсії ПГ в метанол склала 3,2 %.

- використання у якості сировини ПБГ призводить до збільшення концентрації метанолу у водному розчині на виході установки та ступеня конверсії в 1,05 – 1,1 рази. Це доводить, що пряма фотоавтокаталітична конверсія може бути застосована як для індивідуальних алканів так і для їх сумішей.

- в системі пара – ПБГ – діоксид нітрогену пряма конверсія може відбуватися у видимому діапазоні (довжина хвилі 420 нм), при цьому оптимальним є також співвідношення пара – ПБГ 1:1 при концентрації діоксиду нітрогену в ПБГ ~ 5 %.

Це дозволяє отримати водний розчин метанолу з концентрацією метанолу 2,28 %, забезпечивши ступінь конверсії 1,06 %. Максимальна концентрація метанолу, що вдалося досягти під час експериментальних досліджень, склала 2,70 % (співвідношення пара – ПБГ 2:1). Ступінь конверсії ПБГ в метанол при цьому склала 2,52 %.

- в рідких продуктах фотоавтокаталітичної конверсії алканів в метанол окрім метанолу ніякі кисневмісні органічні сполуки не було визначено. Це вказує на ~ 100 % селективність запропонованого способу отримання метанолу.

- джерело випромінювання – ртутна лампа високого тиску ДРТ-100 для лабораторної установки і ДРТ-1000 для напівпромислової установки цілком задовольняють вимогам процесу.

Результати роботи, які наведені в розділі 5, відображені в таких публікаціях:

1. Физико-химические основы фотоавтокаталитического процесса окисления метана в метанол / А. Б. Целищев, О. И. Захарова, М. Г. Лория, И. И. Захаров // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – №4. – С. 43–55. (Особистий внесок – приймав участь в розрахунках, в створенні експериментальної установки, в проведенні експерименту, в написанні статті).
2. 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.
3. Целищев О. Б. Фотоавтокаталітична конверсія метану в метанол. Реактор для проведення процесу. / О. Б. Целищев // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 4. – С. 8 – 11.
4. Установка для проведения прямой конверсии метану в метанол фотоавтокаталітичним методом / А. В. Філончук, О. Б. Целищев, М. Г. Лория, И. И. Захаров // Вісник СНУ. – 2010. – № 6 (148). – Частина 2 – С. 23 – 26. (Особистий внесок – запропонував конструкцію реактора та технологічну схему, приймав участь у написанні статті).
5. Целищев О. Б. Вуглеводнева сировина. Мобільна установка для перероблення / О. Б. Целищев // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 5. – С. 11 – 14.

6. Установка для оптимізації параметрів фотоавтокаталітичного процесу прямої конверсії метану в метанол / А. В. Філончук, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія, І. І. Захаров // Вісник СХУ ім. В. Даля. -2010. – № 7 (154). – Частина 2. – С. 80 – 85. (Особистий внесок – запропонував конструкцію реактора, приймав участь у розрахунках, в написанні статті).
7. Целіщев О. Б. Отримання гідроксильного радикала в «м'яких» умовах / О. Б. Целіщев // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 2. – С. 35 – 38.
8. Прямая переработка пропан-бутановой фракции в метанол фотоавтокаталитическим методом / М. Г. Лорія, А. В. Філончук, І. І. Захаров, О. Б. Целіщев, Є. Ю. Черноусов // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 3. – С. 15 – 19. (Особистий внесок – аналітичний огляд, прийняв участь в розробці механізмів процесу, в створенні лабораторної установки, в написанні статті).
9. Целищев А. Б. Анализ физико-химических методов получения гидроксильного радикала / А. Б. Целищев, М. Г. Лория, И. И. Захаров // Весник ХПИ. – 2011. – № 65. – С. 111 – 124. (Особистий внесок – аналітичний огляд і систематизація методів, прийняв участь в формуванні висновків та в написанні статті).
10. Розробка системи моніторингу для лабораторної установки фотоавтокаталітичної конверсії метану в метанол / Д. Д. Шаповалов, М. І. Усов, М. Г. Лорія, О. Б. Целіщев // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2014. – №10 (217). – С. 147 – 151. (Особистий внесок – розробив установку, провів аналіз лабораторної установки як об'єкту контролю, прийняв участь в розробці системи контролю, в написанні статті).
11. Разработка и исследование способа переработки пропан-бутанового газа в метанол / А. Б. Целищев, М. Г. Лория, П. И. Елисеев, В. А. Носач, А. А. Иджагбужу, Р. Н. Федотов // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – №6/6 (78). – С. 48 – 52. (Особистий внесок – прийняв участь у розробці способу, у розрахунках, в написанні статті).
12. 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. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці механізму процесу, в розробці експериментальної установки, в розрахунках, в написанні статті).
13. The new pathway for methanol synthesis: Generation of methyl radicals from alkanes / I. I. Zakharov, A. A. Ijagbuji, A. B. Tselishev, M. G. Loriya, R. N. Fedotov // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2015. -№ 3. – P. 405 – 412. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці процесу, в розробці експериментальної установки, в розрахунках, в написанні статті).
14. Пат. 59190А Україна МКВ С07С31/02, С07С31/04, С07С29/48. Спосіб отримання метанолу та інших алифатичних спиртів / Д. М. Головка, В. В. Єрмоленко, В. В. Мілоцький, О. Б. Целищев, М. Г. Лорія. – Заявл. 10.07.03; Опубл. 15.08.2003. Бюл. 8. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
15. Пат. 4102 Україна МКВ В01J12/00, С07С5/02, С07С6/00. Установа для переробки вуглеводневої сировини / В. В. Мілоцький, О. Б. Целищев, М. Г. Лорія, Д. М. Головка, М. В. Кошовець, М. І. Азаров, В. В. Єрмоленко – Заявл. 30.12.03; Опубл. 17.01.2005. Бюл. 1. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці установки, в написанні патенту).
16. Пат. РФ на изобретение № 2265585 МКВ В01J12/00, С07С5/02, С07С6/00. Спосіб получения метанола и других алифатических спиртов / Д. Н. Головка, В. В. Милоцкий, В. В. Ермоленко, М. Г. Лория, А. Б. Целищев. – Заявл. 10.07.03; Опубл. 10.12.2005. Бюл. 34. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
17. Пат. 17630 Україна МКВ С07С31/00, С07С29/00. Спосіб отримання фенолу та нафтолу / О. Б. Целищев, Р. В. Мілоцький, М. Г. Лорія, А. Й. Яворський. – Заявл. 20.02.06; Опубл. 16.10.2006. Бюл. 10. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
18. 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, М. В. Кошовець, А. В. Філончук,

- О. І. Захарова. – Заявл. 21.06.10; Опубл. 25.01.2011. Бюл. 2. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
19. Пат. 104812 Україна С07С31/00 Спосіб отримання метанолу та інших кисеньвмісних сполук / О. Б. Целіщев, М. В. Кошовець, В. О. Носач, С. О. Голосов, М. Г. Лорія, М. І. Азаров, П. Й. Єлісеєв. – Заявл. 25. 06. 10; Опубл. 25.02.2011. Бюл. 4. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
20. Пат. 93478 Україна МКВ С07С29/50. Спосіб одержання метанолу / О. Д. Тюльпінов, А. А. Іджагбуджі, Д. О. Тюльпінов, Р. М. Федотов, М. Г. Лорія, О. Б. Целіщев. – Заявл. 23. 12. 13; Опубл. 10.10.2014. Бюл. 19. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
21. Пат. Україна 105427 С10G2/00 Установа для переробки вуглеводневої сировини / О. Б. Целіщев, М. В. Кошовець, В. О. Носач, С. О. Голосов, М. Г. Лорія, М. І. Азаров, П. Й. Єлісеєв. – Заявл.25.06.2015; Опубл. 25.03.2016. Бюл. 6. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці установки, в написанні патенту).
22. Исследование механизма реакций фотоавтокаталитического 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. – м. Сєверодонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Частина II. – С. 65–68.
23. 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.
24. Дослідження механізму реакцій окислення метану в метанол фотоавтокаталітичним методом / А. В. Філончук, І. І. Захаров, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія /

- Матеріали I Української конференції «Реакції окиснення. Наука і технології» 6 – 8 вересня 2010 р. – м. Рубіжне. – 2010. – С. 70 – 72.
25. Квантово-химическое исследование механизма фотоавтокаталитического процесса окисления метана в метанол / А. Б. Целищев, И. И. Захаров, О. И. Захарова, М. Г. Лория / Тези доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технології і сталий розвиток» 12 – 15 травня 2010 р. – м. Київ. – 2010. – С. 30–32.
26. 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. – м. Туапсе. – с.56.
27. Фотоавтокаталітичне окиснення пропан-бутанової фракції в метанол / М. Г. Лорія, І. І. Захаров, О. Б. Целіщев [та ін.] // ВНТУ III з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology-2011). – 21-24 вересня 2011. Збірник наукових статей. – 2011. – Т. 2. – С. 348–350.
28. Исследование фотоавтокаталитического процесса окисления пропан-бутановой фракции в метанол: лабораторная установка / А. В. Филончук, А. Б. Целищев, М. Г. Лория, И. И. Захаров / Матеріали XIV Всеукраїнської науково-практичної конференції «Технологія 2011» 22 – 23 квітня 2011 р. – м. Сєверодонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Частина I. – С. 90–91.
29. Захаров І. І. Пряме перетворення пропан-бутанового газу в метанол / І. І. Захаров, М. Г. Лорія, О. Б. Целіщев / 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.
30. Черноусов Є. Ю. Новітня технологія одержання метанолу / Є. Ю. Черноусов, М. Г. Лорія, О. Б. Целіщев / Перша науково-практична конференція «Актуальні проблеми створення електронних засобів промислових автоматизованих систем» 25-26 жовтня 2011 р. – м. Сєверодонецьк. – 2011. – 120–122.
31. 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. – м. Сєвєродо-
нецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Частина I- С. 53-54.

32. Tselishev A. B. Modelling of chemical reactions and new technologies for industri-
ally important processes / A. B. Tselishev, M. G. Loriya, I. I. Zakharov / VI Interna-
tional Conference «Modern problems of physical chemistry» 9 – 12 september 2013.
– Donetsk. – p. 260–261.

РОЗДІЛ 6

АНАЛІЗ ТЕХНІКО- ЕКОНОМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ТЕХНОЛОГІЙ ПРЯМОЇ КОНВЕРСІЇ *n*-АЛКАНІВ В КМП

За прогнозами, світове споживання первинної енергії до 2025 р. може збільшитися більш ніж в 1,5 рази. У зв'язку із цим поряд з основними органічними енергоресурсами – нафтою й ПГ із традиційних джерел – зростає роль метану з вугільних шарів і вугленосних товщ (ШМ), який є високоякісною сировиною як сам по собі, так і для більш екологічно чистих енергоносіїв. [31–45]

6.1. Вибір сировинної бази.

Україна має величезні, фактично не розроблені ресурси вугільних родовищ метану. По його запасах наша країна посідає четверте місце у світі. Фахівці оцінюють їхній обсяг у межах 12–17 трлн. кубометрів. Але специфіка України в тому, що запаси метану в вугленосних товщах у кілька разів перевищують поклади, які містяться в газових родовищах. Цей ШМ, що добувається попутно, використовується майже у всіх вуглевидобувних країнах: Польщі, Німеччині, Франції, Великобританії й США. Його видобуток в Україні особливо вигідний, оскільки наші шахти дуже метанообільні. [32]

З 219 шахт України 95% – газові, 70 % – небезпечні по вибухах вугільного пилу, 45 % – небезпечні по газодинамічних явищах, 30 % – небезпечні по самозайманню вугілля. І найтрагічніше в тому, що держава на сьогодні контролювати цей процес не в змозі. Видобуток і переробка ШМ налагоджена настільки слабо, що ШМ у буквальному значенні цього слова викидається на вітер. [32]

Оцінка газового енергетичного потенціалу одних тільки донецьких шахт показала, що в межах їх гірських відводів міститься більш 26,5 млрд. кубометрів ШМ, який по своїх властивостях ідентичний ПГ Уренгойського родовища. Запаси метану на окремих шахтах коливаються від 0,2 до 4,7 млрд. кубометрів. Наприклад, у надрах шахти ім. Засядька вони становлять 3,6 млрд. кубометрів,

імені Скочинського – 4,7 млрд. кубометрів, "Южнодонбасской" – 3-3,5 млрд. На сьогодні із глибин донецьких шахт можна витягати й використовувати в енергетичних цілях більше 3 млрд. кубометрів метану на рік.

Сьогодні видається на-гора всього лише 3,5 млн. кубометрів ШМ й у такий спосіб заощаджується 3,5 тис. тонн бензину. І це все. Промисловий видобуток ШМ в Україні поки не налагоджений.

Отже, основні вугільні басейни необхідно розглядати як газувугільні й передбачати при їхньому освоєнні видобуток не тільки вугілля, але й метану.

Традиційно через вибухонебезпечність метано-повітряних сумішей ШМ розглядається як одна з основних небезпек відпрацьовування вугільних родовищ. У сучасних умовах підземної розробки вугільних родовищ газовий фактор стає однією з головних перешкод на шляху збільшення навантаження на очисний вибій, підвищення темпів підготовки полів для вилучення метану і створення безпечних умов праці шахтарів.

Ще більш гостро проблема газовиділення постає при проведенні підготовчих виробок. У результаті зростання диспропорції між темпами підготовчих і очисних робіт значно погіршуються техніко-економічні показники відпрацьовування. Постійне поглиблення гірських робіт супроводжується збільшенням газоносності вугільних шарів. У середньому глибина шахт щорічно збільшується на 10-12 м. Глибина розробки на ряді шахт перевищила 1000–1300 м. На досягнутих глибинах газоносність вугільних шарів становить 25–30 м³/т, великий внесок у формуванні газового балансу привносять породи, газоносність яких у ряді випадків досягає 4–6 м³/т.

На сьогодні із 602 шахт 133 мають абсолютну газообільність більше 50 м³/хв, а 61 з них – більше 100 м³/хв, 356 шахт віднесені до сверхкатегорних і небезпечних по раптових викидах ШМ. Собівартість видобутку вугілля в шахтах глибиною більше 800 м підвищується через вплив газового й теплового факторів на 5–6 % на кожні 100 м поглиблення гірських робіт. При метановиділенні 30 м³/т навантаження на очисний вибій становить усього 10–15 % технічної продуктивності гірничого встаткування. Для підвищення рівня використання шахтного встаткування

здійснюють дегазацію вугленосної товщі. Витрати на дегазацію змінюються по басейнах, від 8–10 % до 25 % собівартості видобутку вугілля. Аналіз роботи шахт, що застосовують дегазацію, показав, що при цьому приріст видобутку вугілля за рахунок зниження обмеження по газовому фактору становить 20–50 %.

Метан посідає друге місце після вуглекислого газу за ступенем небезпеки для навколишнього середовища. Вже зараз для стабілізації вмісту парникових газів необхідне скорочення виділення метану в атмосферу приблизно на 15 %. Як парниковий газ метан має високий ступінь впливу на зміну клімату. Його прямий радіаційний ефект в 11 разів вищий порівняно з основним парниковим – вуглекислим газом. Крім прямої участі в парниковому ефекті метан сприяє руйнуванню озонового шару: у стратосфері він реагує з гідроксильними радикалами, які є основними компонентами, дезактивуючими багато сполук, у тому числі фторхлорвуглеводні, що руйнують озоновий шар. Загальний вплив метану на глобальне потепління оцінюється у 18 %.

Метан має відносно короткий період існування в атмосфері, що становить близько 11 років, тоді як період для вуглекислого газу – приблизно 20 років, а закису нітрогену – 130 років. Відносно коротка тривалість існування метану в атмосфері робить його привабливим з погляду ефективності регулювання потепління Землі парниковим газом. Зменшення викидів метану в атмосферу на 10–20 % від існуючого рівня здатне зменшити потепління Землі на 1 градус за сторіччя, а це складе 25 % від очікуваного рівня потепління.

Таким чином, зниження викидів метану в атмосферу стає важливою складовою при розв'язанні глобальної проблеми потепління клімату Землі. Величина природньої емісії метану (від боліт та ін.) оцінюється в 175 млн. т/рік. Антропогенне виділення метану досягає 385 млн. т/рік, у тому числі вугільних систем – 35 млн. т/рік. У результаті різних хімічних реакцій (в основному з гідроксильними радикалами) в атмосфері поглинається 530 млн. т метану на рік, що дає щорічний його приріст близько 30 млн.т.

Найбільш перспективними з погляду скорочення емісії метану в атмосферу є компактно розташовані, концентровані джерела, тобто нафтогазові й вугільні системи.

Щорічно в процесі видобутку вугілля в Донбасі в атмосферу викидається понад 2 млрд. м³ ШМ. Виділення ШМ триває й після закриття шахти. Але сьогодні в Донбасі утилізується лише мала частина метано-повітряної суміші, що вилучається із шахт. Решта викидається в атмосферу.

6.2. Вибір моделі виробництва.

Досліджуваним суб'єктом господарювання даного бізнес плану є ТОВ «ПУ Methanol», яке використовує технологію одержання метанолу методом прямої конверсії метану в метанол.

Метою даного бізнес- проекту є створення й виробниче освоєння пересувної установки по переробці метану в метанол на СП «Шахта «Молодогвардейская» ВАТ «Краснодонуголь».

Об'єктом дослідження є планована діяльність проектного підприємства.

У ході розробки бізнес-плану були використані методи експертних оцінок для оцінки ймовірності настання ризику й SWOT – аналіз у розробці стратегії маркетингу.

Процес розробки бізнес-плану ставить на меті розв'язок таких завдань:

- збір і обробка інформації;
- маркетингові дослідження;
- планування виробництва й реалізації продукції;
- планування персоналу;
- фінансове планування;
- оцінка й аналіз ризиків проекту.

Утилізація ШМ вугільних родовищ дозволить розв'язати одночасно кілька завдань:

- зменшити викиди ШМ в атмосферу;
- знизити обсяг виділення ШМ в гірські вироблення й тим самим підвищити безпеку й ефективність видобутку вугілля;

- використовувати вилучений ШМ для його переробки в метанол;
- зменшити собівартість виробництва метанолу.

Актуальність роботи визначається тим, що дана установка стане унікальною, тому що ніде у світі не використовуються пересувні установки такої малої потужності безпосередньо на родовищі для виробництва метанолу з ШМ. Більше того, дана установка є найменшою за потужністю, де використані стандартні й оригінальні розв'язки, оптимізовані фахівцями.

6.3. Дані про підприємство, що проектується.

Даний проект являє собою проект створення нового підприємства ТОВ «ПУ Methanol», яке використовує технологію одержання метанолу методом прямої конверсії метану в метанол.

Організаційно-правова форма – товариство з обмеженою відповідальністю.

Місія підприємства полягає в задоволенні потреб покупців і забезпеченні безперебійного виробництва метанолу, що відповідає вимогам і запитам споживачів, відповідних до міжнародних стандартів для зменшення залежності України від імпорту даного продукту й застосування його в нових сферах діяльності.

Основними цілями проектного підприємства є:

- швидкий вихід на заплановані потужності;
- вилучення й енергетичне використання ШМ;
- виробництво якісної продукції й встановлення обґрунтованих цін на неї;
- завоювання й збереження за собою більшої частини регіонального ринку споживачів;
- проведення продуманої політики виробництва й збуту, що відповідає цілям підприємства;
- проведення самостійних дослідних робіт, своєчасне відновлення потужностей;
- розвиток і розширення підприємства до економічно обґрунтованих масштабів;
- вихід на закордонні ринки;
- поліпшення екологічного стану навколишнього середовища;
- забезпечення одержання прибутку власникам.

На початку впровадження даного проекту в дію пропонується встановити установку для одержання метанолу на СП «Шахта «Молодогвардейская» ВАТ «Краснодонуголь», яка має один із найвищих показників природної метаносності в Україні.

Головною стратегією є стратегія лідерства у витратах (у ціні), яка орієнтує підприємство на зменшення витрат виробництва за рахунок впровадження інноваційної технології виробництва метанолу. Умовами, необхідними для її здійснення, є стандартизація галузевої продукції й відсутність можливості її диференціації, перевага цінової конкуренції й невисоке значення для споживачів розбіжностей у товарних марках.

Передбачається здійснити розгортання бізнес-плану протягом 3 років, (у тому числі 3 місяці – підготовча стадія).

6.4. Формулювання генеральної мети бізнесу.

Генеральною метою бізнесу є забезпечення безперервного виробництва метанолу для задоволення зростаючого попиту за доступними цінами, для зниження залежності України від імпорту даного продукту й застосування його в нових сферах діяльності, а також вилучення й енергетичне використання ШМ й метану вугільних родовищ. Оскільки метан відноситься не тільки до парникових, але ще й до озоноруйнуючих газів, включення у виробництво метану вугільних родовищ буде мати важливе значення як для поліпшення загального екологічного становища у вуглевидобувних регіонах [32], так і для налагодження «торгівлі викидами», що, відповідно до Кіотського протоколу, може стати вагомим джерелом додаткових надходжень валюти й іноземних інвестицій для «екологізації» українського ПЕК.

Цілі проекту:

- швидкий вихід на заплановані потужності;
- виробництво якісної продукції й встановлення обґрунтованих цін на неї;
- зниження загрози вибухів на працюючих шахтах;
- завоювання й збереження за собою більшої частини регіонального ринку споживачів;

- проведення продуманої політики виробництва й збуту, що відповідає цілям підприємства;
- проведення самостійних дослідних робіт, своєчасне відновлення потужностей;
- розвиток і розширення підприємства до економічно обґрунтованих масштабів;
- вихід на закордонні ринки;
- поліпшення екологічного стану навколишнього середовища;
- забезпечення своїм власникам одержання прибутку.

Для досягнення стратегічних цілей проекту підприємству необхідно розв'язати такі основні завдання:

Після визначення кола учасників проекту й інвесторів:

- розробити повний комплект будівельної документації;
- забезпечити збір і введення в експлуатацію установки в запланований термін;
- забезпечити набір кваліфікованого персоналу.

Після початку виробничої діяльності:

- забезпечити безперебійне виробництво метанолу;
- розробити стратегію збуту продукції підприємства;
- вихід на нові потужності;
- задоволення зростаючого попиту на метанол.

Статутний фонд даного підприємства становить 500 тис. грн.

Таблиця 6.1.

Щомісячна орендна плата

Найменування	Кількість	Ціна, грн.	Вартість, грн.
1. Оренда приміщення, м ²	10	30,00	300,00
2. Вода, люд.	1	26,00	26,00
3. Електроенергія, кВт	100	0,83	83,00
Всього:			509,00

Юридична адреса ТОВ «ПУ Methanol»: СП «Шахта «Молодогвардейская», вул. Комсомольська, 5 (1 поверх, кімната №11), м. Молодогвардійськ, Луганської

обл., Україна. За даною адресою розташований головний офіс підприємства. Приміщення площею 10 м² є орендованим, договір оренди укладений строком на 3 роки з наступним продовженням. До складу щомісячних орендних виплат входять: оренда приміщення, рахунок за воду, рахунок за електроенергію (табл. 6.1.).

План-графік реалізації даного проекту наведено в табл.6.2.

Таблиця 6.2

План – графік реалізації проекту

№	Етапи реалізації проекту	Дата
1	Розробка технічної документації	Виконується одночасно перший місяць проекту
2	Реєстрація підприємства	
3	Укладення договору з шахтою – постачальником метану	Виконується паралельно другий місяць проекту
4	Збір та налагоджування установки	
5	Прийом на роботу робітників	Виконується другий місяць проекту
6	Пусконалагоджувальні роботи	Виконується третій місяць проекту
7	Введення в експлуатацію	

На початку впровадження даного проекту в дію пропонується встановити метанольну установку на СП «Шахта «Молодогвардейская» ВАТ «Краснодонуголь».

6.5. Визначення витрат фізичних потоків на виробництво. [281]

У роботі розроблено проект установки одержання метанолу продуктивністю 2000 кг/добу. Визначимо витрату ШМ, який необхідно подавати на установку як сировину. Для цього знайдемо кількість молів метанолу, що утворюється за одну годину.

$$v_{CH_3OH} = \frac{2000}{24} \cdot \frac{1}{32 \cdot 10^{-3}} \text{ моль/год} \approx 2600 \text{ моль/год} \cdot \quad (6.1)$$

Відповідно до механізму реакції кількість ШМ, необхідної для здійснення цієї реакції, складає:

$$v_{CH_4} = v_{CH_3OH} \approx 2600 \text{ моль/год.} \quad (6.2)$$

Це відповідає витраті ПГ $F'_{CH_4} \approx 58 \text{ нм}^3/\text{год}$. З урахуванням того, що ступінь конверсії метану в метанол складає до 10%, витрата газу на вході установки має складати $F_{CH_4} \approx 580 \text{ нм}^3/\text{год}$.

Значна кількість ПГ (~ 90 %) не вступає в реакцію. На виході із сепаратора 11 (рис. 2.7) цей газ має такий саме склад, як і на вході в установку, тому він може бути використаний повторно як у якості сировини так і в якості палива для одержання водної пари й електроенергії.

Об'ємне співвідношення газ : водна пара при здійсненні процесу становить від 10:1 до 1:1. Для розрахунків обираємо найдорожчий варіант, коли співвідношення становить 1:1. Тобто витрата води на паротворення має бути $F_{H_2O} = 1,45 \text{ нм}^3/\text{год}$. Для одержання водної пари використовується вода, що конденсується після охолодження реакційної суміші в холодильнику 8 (температура ~ 368 К), і вода, що використовується в якості холодоносія в холодильнику 9 (температура ~ 323 К). У середньому температура води, що подається в котел становить ~ 353 К.

Витрата тепла, необхідна для нагрівання води до температури кипіння, складає:

$$Q_1 = F_{H_2O} c_{H_2O} \Delta T_{H_2O} = 1450 \cdot 4190 \cdot 20 = 122 \text{ МДж/год.} \quad (6.3)$$

А для того, щоб перевести цю воду в пару:

$$Q_2 = F_{H_2O} \lambda_{H_2O} = 1450 \cdot 2,26 \cdot 10^6 \text{ Дж/год} = 3277 \text{ МДж/год}. \quad (6.4)$$

Температура ШМ на вході в котел складає 303 К. Для того, щоб нагріти газ, що подається в реактор до температури процесу, слід додати тепло:

$$Q_3 = F_{CH_4} c_{CH_4} \Delta T_{CH_4} = 26000 \cdot 50,3 \cdot 70 \text{ Дж/год} = 91,5 \text{ МДж/год}. \quad (6.5)$$

Таким чином, загальна витрата тепла, необхідного для здійснення процесу, складає:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 \approx 3500 \text{ МДж/год}. \quad (6.6)$$

Якщо врахувати коефіцієнт корисної дії котла на рівні 70 %, то можна визначити витрату тепла, що необхідно отримати в топці котла. Воно дорівнює ~ 5000 МДж/г. Кількість газу, яку слід спалити для цього, можна визначити за формулою:

$$V_n = \frac{Q}{r} = \frac{5000000000}{894000} \text{ моль/год} = 5600 \text{ моль/год}, \quad (6.7)$$

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

З наведеного розрахунку можна зробити висновок, що витрата ~ 22 % оборотного газу на опалення казана є цілком достатньою і повністю задовольняє енергетичні потреби установки на паротворення.

Схема установки, яка дозволяє одержувати до 2000 кг метанолу на добу методом прямої конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах, наведена на рис.2.7.

Важливою умовою роботи установки є якість води, що використовується для одержання пари, тому що карбонати кальцію й магнію, які містяться в ній, засмічують устаткування. Процес є безперервним з поверненням на вхід установки га-

зу, який не прореагував, і оборотної води. Це серйозно відіб'ється на ступені конверсії вуглеводневої сировини, у першу чергу, за рахунок засмічення кварцового скла, через яке відбувається опромінення газової суміші. В якості блоку підготовки води може бути використаний порожній циліндричний апарат, заповнений іонообмінними смолами.

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

Запропонована установка характеризується незначною кількістю апаратів, малою метало- і енергоємністю, тому може бути розміщена навіть на автоплатформі. Це дозволить використовувати такі установки на малих родовищах, до яких недоцільно проводити магістральні газопроводи, на родовищах з малим тиском, наприклад, з шахт та свердловин вже непридатних для промислового використання.

6.6. Ціноутворення.

В 1999–2011 рр. у США й країнах Європи контрактні ціни на метанол стабільно зростали з 60 дол. США/т до 550 дол. США/т, демонструючи при цьому різкі зміни даного показника протягом окремих кварталів і навіть місяців. Очевидно, на сучасному етапі існують дві основні причини, що сприяють росту цін на метанол. По-перше, це збільшення цін на нафтопродукти в США, по-друге, фінансові результати споживачів метанолу. Фактично виробники підвищували ціну доти, поки вона не виявляла істотного впливу на попит. [2-13]

У різних регіонах миру ціни на метанол неоднакові, що пояснюється в основному величиною транспортних витрат (наприклад, на західноєвропейський ринок направляється продукція найбільш конкурентоспроможних постачальників із близькосхідного регіону) і масштабами споживання метанолу й МТБЕ. Так, найбільш високий рівень цін на метанол зафіксований в Азії, мінімальний – у Західній Європі. Ціни на МТБЕ в Західній Європі помітно перевищують рівень даного показника, зафіксований у країнах Азії й США. Співвідношення вартості метанолу і його основного похідного (МТБЕ) також різне (у Західній Європі ціна на МТБЕ пе-

ревищує ціну на метанол більше ніж в 6 разів, у США – в 3,6 рази, в Азії – в 2,7 рази). [282, 283]

Проте, незважаючи на існуючі відмінності, на світовому ринку метанолу є ряд схожих тенденцій. До них належить, насамперед, кризове зниження цін, що є тимчасовим явищем. При цьому (що характерно для кризового періоду) на всіх ринках зниження цін по разових угодах було більш значним, ніж при постачанні товару по довгострокових контрактах. Це вказує на сприятливі передумови подальшого розвитку ринку метанолу. Ринкові ціни на метанол надані в табл.6.3.

Таблиця 6.3

Ринкові ціни на метанол (за даними «ICIS Chemical Business»)

	Контрактні ціни в Західній Європі, EUR/т	Курс EUR, грн.	Спотові ціни в Західній Європі, дол. США/т	Курс дол. США, грн.
4-10 січня 2008 г.	295	7,51	205-210	5,76
8-14 грудня 2008 г.	295	7,53	130-160	5,77
19-25 січня 2009 г.	159	10,15	90-100	7,7
15-21 грудня 2009 г.	147	10,6	149-157	7,61
4-10 січня 2010 г.	223	10,6	205-220	7,62
7-13 грудня 2010 г.	255	10,8	220-223	7,84
24- 29 січня 2011 г.	277	11,1	276-282	7,95

Наведені дані вказують, що, починаючи з 2010 р., зниження цін на метанол припинилося, а в ряді регіонів миру почався їхній ріст.

Розвиток ситуації в Україні й зіставлення її з положенням на світовому ринку показує, що український ринок метанолу перебуває в глибокій системній кризі,

яка однаково настала б, незалежно від подій, що відбуваються у глобальній економіці.

Одним з найбільш істотних факторів, що визначають ефективність діяльності підприємства, є його цінова політика. Ціни забезпечують підприємству запланований прибуток, конкурентоспроможність продукції, попит на неї.

У нашому випадку найбільш доцільним методом ціноутворення є нарахування надбавки до витрат виробництва розраховуючи на тону продукції.

По попередніх розрахунках собівартість 1 т метанолу складе близько 2 тис. грн. Враховуючи, що ринкова вартість метанолу на українському ринку становить 3500 – 3700 грн/т, отримані економічні показники запропонованої установки є цілком задовільними. Встановивши націнку в розмірі 70 %, одержимо ціну 3500 грн/т. Це дасть можливість підприємству швидкими темпами вийти на ринок і принесе достатній рівень прибутку.

Орієнтовно щомісячні витрати на стимулювання збуту будуть становити 1–2 % від планованого обсягу продажів з наступним коректуванням.

Канали просування продукції на ринок:

- друкування статей у спеціалізованих газетах і журналах, довідниках і т. д.
- участь у виставках
- виступи на конференціях

6.7. Планування обсягів виробництва.

Враховуючи високий показник метаноносності шахти, що розглядається, й зіставивши його з потужністю установки, було зроблено розрахунки плану виробництва й збуту продукції. Надалі на одному об'єкті можливе використання декількох метанол – установок для збільшення обсягів виробництва й відповідно скорочення строку роботи на об'єкті.

Таблиця 6.4

План виробництва й збуту на перші три роки

Рік	Виробництво, тон	Ціна за 1 т., грн.	Об'єм реалізації, грн.
1	2	3	4
Перший рік.	549,779	3500	1924227,0

Продовж. табл. 6.4.

1	2	3	4
січень	-	-	-
лютий	-	-	-
березень	-	-	-
квітень	59,976	3500	209916,0
травень	61,975	3500	216912,5
червень	59,976	3500	209916,0
липень	61,975	3500	216912,5
серпень	61,975	3500	216912,5
вересень	59,976	3500	209916,0
жовтень	61,975	3500	216912,5
листопад	59,976	3500	209916,0
грудень	61,975	3500	216912,5
Другий рік.	729,707		2553975,0
1-й квартал	179,928	3500	629748,0
2-й квартал	181,927	3500	636744,5
3-й квартал	183,926	3500	643741,0
4-й квартал	183,926	3500	643741,0
Третій рік.	729,707	3500	2553975,0

Прогнозований обсяг виробництва й збуту наведений у табл.6.4.

Передбачається, що вся продукція буде реалізована.

6.8. Планування витрат на організацію виробництва.

Загальна вартість установки виробництва метанолу становить 200 тис. грн. Вартість окремих складових наведена в табл. 6.5.

Також необхідно придбати цистерну для зберігання метанолу, об'ємом 30 м³ і вартістю 90 000 грн., і 2 насоси для перекачування метанолу з установки в цистерну й із цистерни в ємності покупців, вартістю 20 000 грн.

Таблиця 6.5

Устаткування для установки виробництва метанолу

Складові	Кількість, шт.	Вартість, грн.
Реактор конверсії	1	50000
Паровий котел	1	50000
Теплообмінник	2	31000
Сепаратор	2	15500
Компресор газу	1	2500
Ємності	1	2500
Комплектуючі	1	2000
Сума:		200000

Цистерну необхідно встановити відповідно до вимог з техніки безпеки. Витрати на монтаж складуть близько 10 000 грн.

Наявну цистерну можна наповнювати протягом 2-х тижнів (обсяг виробництва за 2 тижні складе близько 28 т). Із цього випливає, що періодичність продажів не може перевищувати одного разу на два тижні.

Таблиця 6.6

Одноразові витрати за проектом

№	Найменування витрат	Сума, грн.
1	Розробка технічної документації	3225
2	Реєстрація підприємства	700
3	Укладення договору з шахтою – постачальником	200
4	Збирання й налагоджування установки	5000
5	Наймання робітників	300
6	Пусконаладжувальні роботи	900
7	Введення в експлуатацію	500
	Всього:	10825

Усі необхідні матеріальні ресурси, що забезпечують безперебійну роботу установки, будуть закупатися безпосередньо на шахті.

Оренда землі, на якій буде розташована установка й цистерна для зберігання метанолу, складе 2800 грн/місяць. В цю вартість включена охорона об'єкта.

Амортизація буде розраховуватися прямолінійним методом.

Визначимо одноразові витрати за проектом, які наведено в таблиці 6.6.

6.9. Розрахунок загальних витрат на випуск продукції

Витрати, які фірма несе при виробництві заданого об'єму продукції, залежать від можливості зміни кількості всіх зайнятих ресурсів.

Змінні витрати (VC, variable costs) – це витрати, які залежать від об'єму випуску продукції фірми. Вони являють собою витрати змінних факторів виробництва фірми.

До них відносять витрати на сировину, паливо, енергію, транспортні послуги тощо. Більша частина змінних витрат, як правило, припадає на витрати праці й матеріалів. Так як витрати змінних факторів збільшуються в міру росту випуску продукції, то й змінні витрати ростуть із ростом випуску.

Користуючись тим, що на шахті є постійна необхідність у видаленні ШМ з робочої зони очисних і підготовчих вибоїв і його концентрація в дегазаційному трубопроводі становить близько 25–40 %, це дозволяє його подальше використання в якості палива для установки, при цьому ціна такого метану практично у два рази менше, представленої на ринку.

Крім того, можлива економія в статті витрат на воду. На шахті даний вид ресурсу також є удосталь, а закупівельна ціна з урахуванням її очищення від домішок і солей складе 6,18 грн./м³, що на 7 % нижче ціни, запропонованої місцевим комунальним господарством. Змінні витрати на одну годину роботи установки з газовим котлом наведені в табл. 6.7.

Так як за одну годину установка дозволяє одержати 83,3 кг метанолу, то з таблиці 6.7 можна знайти вартість змінних витрат на виготовлення однієї тони метанолу. Вона складе 232 у.о. або 1858,70 грн/т.

Постійні витрати (FC, fixed costs) – це витрати, що не залежать у коротко-строковому періоді від того, скільки фірма випускає продукції. Вони являють собою витрати її постійних факторів виробництва.

Таблиця 6.7

Змінні витрати на одну годину роботи установки з газовим котлом

Вид ресурсу	Витрата	Вартість одиниці, у.о.	Сума, у.о.
Газ на конверсію	0,058 тис. н.м ³	85,000	4,930
Електроенергія	5 кВт/год	0,096	0,480
Газ на пароутворення	0,125 тис. н.м ³	85,000	10,625
Вода	1,45 м ³	0,273	0,396
Кислота нітратна	0,015 т	195	2,925
Всього:	-	-	19,356

Таблиця 6.8

Постійні витрати на виробництво метанолу

Статті витрат	Сума, грн	Платежі
1. Експлуатаційні витрати	600	щомісячно
2. Орендні платежі за використання земельної ділянки шахти	2800	щомісячно
3. Оренда офісу	300	щомісячно
4. Витрати на маркетинг	225	щомісячно
5. Амортизація, в т.ч.:	2833,6	щомісячно
метанол – установка	1667	щомісячно
Цистерна	833,3	щомісячно
Насоси	333,3	щомісячно
6. Зарплата персоналу	27000	щомісячно
7. Соц. відрахування	10249,2	щомісячно
Всього:	46841,4	

Постійні витрати, пов'язані із самим існуванням виробничого встаткування фірми, повинні бути оплачені, навіть якщо фірма не працює. Фірма може уникнути витрат, пов'язаних з її постійними факторами виробництва, тільки повністю припинивши свою діяльність. Постійні витрати, яких не можна уникнути навіть

при припиненні діяльності, називаються безповоротними витратами. Витрати на оренду приміщення для офісу фірми відносяться до постійних витрат, які не є безповоротними, тому що фірма може уникнути цих витрат, припинивши свою діяльність. Але, якщо фірма тимчасово закривається, вона може ухилитися від оплати за будь-який змінний фактор виробництва.

Постійні витрати на виробництво метанолу надані в табл.6.8.

Так як за місяць роботи установки можна одержати 60 т метанолу, постійні витрати, що розраховані на тонну метанолу, складуть 780,69 грн.

Загальні (валові) витрати на вироблену кількість товару – це всі витрати на даний момент часу, необхідні для виробництва того або іншого товару.

$$ATC = AVC + AFC = 1858,70 + 780,69 = 2639,39 \text{ (грн/т)}$$

Таким чином, структура собівартості виглядає так:

1. Змінні витрати – 1858,70 грн.
2. Постійні витрати – 780,69 грн.

Собівартість 1 тони метанолу складе 2639,39 грн.

Точка беззбитковості – мінімальний обсяг виробництва й реалізації продукції, при якому витрати будуть компенсовані доходами, а при виробництві й реалізації кожної наступної одиниці продукції підприємство починає діставати прибуток. Точку беззбитковості можна визначити в одиницях продукції, у грошовому вираженні або з урахуванням очікуваного розміру прибутку.

Введемо позначення:

В – Виторг від реалізації

Q_n – Об'єм реалізації в натуральному виразі.

VC – Змінні витрати.

FC – Постійні витрати.

P – Ціна за шт.

AVC – Середні змінні витрати (на одиницю продукції).

Tb_r – точка беззбитковості в грошовому виразі.

$T_{бн}$ – точка беззбитковості в натуральному виразі.

Формула розрахунків точки беззбитковості в грошовому виразі:

$$T_{бг} = B \cdot FC / (B - VC) = 2553974,5 \cdot 569675 / (2553974,5 - 611275,6) = 748924,8 \text{ (грн.)}$$

Формула розрахунків точки беззбитковості в натуральному виразі (у штуках продукції або товару):

$$T_{бн} = FC / (P - AVC) = 569675,0 / (5300 - 2639,39) = 213,979 \text{ (т)}$$

Точка беззбитковості має велике значення в питанні життєстійкості компанії і її платоспроможності. Так, ступінь перевищення обсягів реалізації над точкою беззбитковості визначає запас фінансової міцності (запас стійкості) підприємства. Часто розраховують процентне відношення запасу фінансової міцності до фактичного об'єму. Ця величина показує на скільки відсотків може знизитися обсяг реалізації, щоб підприємству вдалося уникнути збитків.

Формула запасу фінансової міцності в грошовому вираженні:

$$ЗП_{г} = B - T_{бг} = 2553974,5 - 748924,8 = 1805049,7 \text{ (грн.)}$$

$$ЗП_{г} = (B - T_{бг}) / B \cdot 100 \% = (2553974,5 - 748924,8) / 2553974,5 \cdot 100 \% = 70,68 \%$$

де $ЗП_{г}$ – запас фінансової міцності в грошовому вираженні.

Формула запасу фінансової міцності в натуральному вираженні:

$$ЗП_{н} = Q_{н} - T_{бн} = 729,707 - 213,979 = 515,728 \text{ (т)}$$

$$ЗП_{н} = (Q_{н} - T_{бн}) / Q_{н} \cdot 100 \% = (729,707 - 213,979) / 729,707 \cdot 100 \% = 70,68 \%$$

де $ЗП_{н}$ – запас фінансової міцності в натуральному вираженні.

Виходячи з наведених розрахунків, можна зробити висновок, що підприємство може знизити обсяг продажу на 70,68 % без ризику зазнати шкоди.

Період окупності являє собою строк, розрахований від дня початку реалізації проекту й здійснення перших інвестиційних витрат до моменту, коли різниця між накопиченою сумою чистого прибутку й обсягом зроблених інвестиційних витрат набуде позитивного значення, тобто буде досягнута точка беззбитковості.

Таблиця 6.9.

Ефективність інвестицій проекту

№	Показник	Значення
1	Ставка дисконтування, %	12
2	Період окупності, РВ, міс	7
3	Дисконтований період окупності DPB, міс	7
4	Середня норма рентабельності – ARR, %	295,88
5	Чистий приведений дохід – NPV, грн	2 436 198
6	Індекс прибутковості PI	7,55
7	Внутрішня норма рентабельності – IRR, %	1326,00
8	Модифікована внутрішня норма рентабельності, %	119,7

6.10. Планування персоналу

Для ефективної організації діяльності необхідна наявність такого складу персоналу, який забезпечував би безперервну роботу підприємства.

Дані про планову чисельність персоналу по категоріях наведені в табл. 6.10.

Виходячи з таблиці 6.9, планова чисельність персоналу становить 10 осіб.

Добір персоналу планується здійснювати перед пуском виробництва з урахуванням таких вимог:

1. достатній рівень освіти;
2. наявність професійної підготовки й кваліфікації за даною спеціальністю;
3. наявність досвіду роботи на виробничих підприємствах.

Планова чисельність працівників ТОВ «ПУ Methanol»

№	Категорія працівників	Планова чисельність, осіб
1	Керівник (Директор)	1
2	Спеціалісти, в т.р.:	9
3	Бухгалтер	1
4	Технолог	8
	Всього:	10

Графік роботи ТОВ «ПУ Methanol»:

- для технологів – 2 зміни по 12 годин на добу 7 днів на тиждень
- для директора – з 8.00 до 17.00, неділя – вихідний
- для бухгалтера – гнучкий графік роботи.

Здійснимо розрахунок необхідного числа фахівців (технологів) на добу. Чисельність технологів визначається, виходячи з кількості робочих місць і кількості змін роботи підприємства на добу:

$$Ч = Ч_{рм} \cdot К_{зм}, \quad (6.8)$$

де Ч – чисельність технологів;

Ч_{рм} – число робочих місць;

К_{зм} – кількість змін роботи підприємства.

Передбачається двозмінний режим роботи підприємства, для контролю технологічного процесу виробництва метанолу необхідно 2 технолога за зміну. Чисельність технологів складе:

$$Ч = 2 \cdot 2 = 4 \text{ люд./доб.}$$

Отже, необхідно 8 технологів для дотримання режиму праці й відпочинку. Для кожного працівника передбачена щорічна оплачувана відпустка тривалістю 24 календарних дні.

6.11. Планування фонду заробітної плати

Планування ФЗП містить у собі визначення середньої заробітної плати, виплат, доплат, премій, які передбачені державними законодавчими актами й діючими преміальними системами в плановому періоді окремо по категоріях працівників, а також нарахувань на заробітну плату.

На початковому етапі функціонування підприємство не створюється фонд розвитку й резервний фонд, а також не здійснюється преміювання працівників. Перераховані вище фонди будуть створені надалі .

Підприємство самостійно визначає розміри засобів, призначених на оплату праці, розподіляє їх і визначає форми й системи оплати праці на основі Закону України від 24.03.95 р. №108-95 ВР "Про оплату праці" зі змінами й доповненнями.

Планування оплати праці спрямоване на розв'язання наступних завдань:

- гарантована винагорода працівникам згідно із вкладеною працею;
- створення стимулів по збільшенню обсягів виробництва продукції;
- забезпечення росту заробітної плати.

Фонд заробітної плати розраховується методом прямого розрахунку шляхом множення чисельності всього персоналу по всіх категоріях на основну заробітну плату. Річний фонд заробітної плати розраховується шляхом множення місячного фонду на число місяців у році.

Місячний оклад, місячний фонд оплати праці й річний фонд оплати праці по конкретних посадах наведено в таблиці 6.10.

Єдиний внесок на соціальне страхування відповідно до класу професійного ризику становить 37,96 %.

Розрахунки річного фонду заробітної плати

Посада	Чисельність, осіб	Місячний оклад, грн	Місячний ФОТ, грн	Річний ФОТ(без урахування нарахувань на з/п), грн
Директор	1	4000	4000	48000
Бухгалтер	1	3000	3000	36000
Технолог	8	2500	20000	240000
Всього:	10		27000	324000

Розрахунки річного фонду заробітної плати з урахуванням нарахувань:

$$324000 \cdot 1,3796 = 446990,4 \text{ (грн.)}$$

Таким чином, місячний фонд заробітної плати – 27 000 грн., річний фонд заробітної плати – 446 990,4 грн.

6.12. Планування результатів і витрат

Звіт про прибутки й збитки дозволяє визначити, з яких складових полягає прибуток підприємства, тобто розглядає питання фінансового забезпечення діяльності підприємства й найбільш ефективного використання наявних коштів на основі оцінки поточної фінансової інформації й прогнозу обсягів реалізації товарів на ринках у наступні періоди.

Валовий обсяг продажів дорівнює сумі надходжень від продажу продукції за винятком ПДВ.

Чистий обсяг продажів дорівнює валовому обсягу продажів за винятком втрат і податків із реалізації.

Валовий прибуток визначається як різниця чистого обсягу продажів і прямих витрат.

Прибуток до виплати податку утворюється після вирахування з валового прибутку податку на майно, постійних витрат, амортизації, відсотків по кредитах, ін-

ших витрат і збитків попередніх періодів. До прибутку додається сума інших доходів, наприклад, відсоток по вкладах, доходів від продажу цінних паперів і т.п.

Оподатковуваний прибуток складається із суми прибутку до виплати податків, суми витрат, віднесених на прибуток і прибутки від курсової різниці.

У розрахунки прибутку не входять джерела фінансування. Так, надходження позикових коштів не включається в розрахунки як дохід, а повернення кредиту не входить у статті витрат. При цьому виплата відсотків за кредит ураховується в розрахунках, і може ставитися на витрати або на чистий прибуток.

Чистий прибуток виходить після вирахування з оподаткованого прибутку податку на прибуток.

Прогноз обсягу продажів відбиває за кожний період результати взаємодії фірми і її цільових ринків по кожному товару й ринку. Усі розрахунки виконуються на три роки з моменту освоєння проекту: для першого року – по місяцях, другого – по кварталах, третього – сумарно на весь рік.

Усі розрахунки проводилися з урахуванням наведеного в розділі 4 прогнозу продажів. У плані доходів і витрат наведені середні ціни на продукцію. План результатів і витрат наведений у табл. 6.12.

Таблиця 6.12.

Прибутки-Збитки

	1.2012	2.2012	3.2012	4.2012	5.2012	6.2012	7.2012	8.2012	9.2012	10.2012	11.2012	12.2012
Валовый объем продаж				209 916,00	216 912,50	209 916,00	216 912,50	216 912,50	209 916,00	216 912,50	209 916,00	216 912,50
Налоги с продаж				41 983,20	43 382,50	41 983,20	43 382,50	43 382,50	41 983,20	43 382,50	41 983,20	43 382,50
Чистый объем продаж				167 932,80	173 530,00	167 932,80	173 530,00	173 530,00	167 932,80	173 530,00	167 932,80	173 530,00
Материалы и комплектующие				4 185,22	4 324,71	4 185,22	4 324,71	4 324,71	4 185,22	4 324,71	4 185,22	4 324,71
Суммарные прямые издержки				4 185,22	4 324,71	4 185,22	4 324,71	4 324,71	4 185,22	4 324,71	4 185,22	4 324,71
▶ Валовая прибыль				163 747,58	169 205,29	163 747,58	169 205,29	169 205,29	163 747,58	169 205,29	163 747,58	169 205,29
Административные издержки			300,00	300,00	300,00	300,00	300,00	300,00	300,00	300,00	300,00	300,00
Производственные издержки			2 800,00	2 800,00	2 800,00	2 800,00	2 800,00	2 800,00	2 800,00	2 800,00	2 800,00	2 800,00
Маркетинговые издержки			225,00	225,00	225,00	225,00	225,00	225,00	225,00	225,00	225,00	225,00
Зарплата административного персонала			9 657,20	9 657,20	9 657,20	9 657,20	9 657,20	9 657,20	9 657,20	9 657,20	9 657,20	9 657,20
Зарплата производственного персонала			27 592,00	27 592,00	27 592,00	27 592,00	27 592,00	27 592,00	27 592,00	27 592,00	27 592,00	27 592,00
Суммарные постоянные издержки			40 574,20	40 574,20	40 574,20	40 574,20	40 574,20	40 574,20	40 574,20	40 574,20	40 574,20	40 574,20
Амортизация	416,67	416,67	416,67	3 527,78	3 527,78	3 527,78	3 527,78	3 527,78	3 527,78	3 527,78	3 527,78	3 527,78
Суммарные непроизводственные издержки	416,67	416,67	416,67	3 527,78	3 527,78	3 527,78	3 527,78	3 527,78	3 527,78	3 527,78	3 527,78	3 527,78
Другие издержки	3 925,00	5 500,00	1 400,00									
Убытки предыдущих периодов		4 341,67	10 258,33	52 649,20								
Прибыль до выплаты налога	-4 341,67	-10 258,33	-52 649,20	66 996,41	125 103,31	119 645,61	125 103,31	125 103,31	119 645,61	125 103,31	119 645,61	125 103,31
Налогооблагаемая прибыль	-4 341,67	-10 258,33	-52 649,20	66 996,41	125 103,31	119 645,61	125 103,31	125 103,31	119 645,61	125 103,31	119 645,61	125 103,31
Налог на прибыль				14 069,25	26 271,70	25 125,58	26 271,70	26 271,70	25 125,58	26 271,70	25 125,58	26 271,70
Чистая прибыль	-4 341,67	-10 258,33	-52 649,20	52 927,16	98 831,62	94 520,03	98 831,62	98 831,62	94 520,03	98 831,62	94 520,03	98 831,62

	1кв. 2013г.	2кв. 2013г.	3кв. 2013г.	4кв. 2013г.	2014 год
Валовый объем продаж	629 748,00	636 744,50	643 741,00	643 741,00	2 553 974,50
Налоги с продаж	125 949,60	127 348,90	128 748,20	128 748,20	510 794,90
Чистый объем продаж	503 798,40	509 395,60	514 992,80	514 992,80	2 043 179,60
Материалы и комплектующие	12 555,65	12 695,14	12 834,63	12 834,63	50 920,05
Суммарные прямые издержки	12 555,65	12 695,14	12 834,63	12 834,63	50 920,05
▶ Валовая прибыль	491 242,75	496 700,46	502 158,17	502 158,17	1 992 259,55
Административные издержки	900,00	900,00	900,00	900,00	3 600,00
Производственные издержки	8 400,00	8 400,00	8 400,00	8 400,00	33 600,00
Маркетинговые издержки	675,00	675,00	675,00	675,00	2 700,00
Зарплата административного персонала	28 971,60	28 971,60	28 971,60	28 971,60	115 886,40
Зарплата производственного персонала	82 776,00	82 776,00	82 776,00	82 776,00	331 104,00
Суммарные постоянные издержки	121 722,60	121 722,60	121 722,60	121 722,60	486 890,40
Амортизация	10 583,33	10 583,33	10 583,33	10 583,33	42 333,33
Суммарные непроизводственные издержки	10 583,33	10 583,33	10 583,33	10 583,33	42 333,33
Другие издержки					
Убытки предыдущих периодов					
Прибыль до выплаты налога	358 936,82	364 394,53	369 852,23	369 852,23	1 463 035,82
Налогооблагаемая прибыль	358 936,82	364 394,53	369 852,23	369 852,23	1 463 035,82
Налог на прибыль	75 376,73	76 522,85	77 668,97	77 668,97	307 237,52
Чистая прибыль	283 560,09	287 871,68	292 183,27	292 183,27	1 155 798,30

Проаналізувавши план результатів і витрат підприємства ТОВ «ПУ Methanol», можна зробити висновок про те, що починаючи із квітня першого року експлуатації чистий прибуток складе 52 927,16 грн., валовий обсяг продажів до кінця 3 року діяльності складі 2 553 974,5 грн. Середньомісячні витрати підприємства складуть: адміністративні – 300 грн., виробничі – 2 800 грн., маркетингові – 225 грн. Податок із продажу у середньому становить 42 624,7 грн.

6.13. Аналіз прямих матеріальних витрат на роботу кавітаційної установки конверсії *n*-алканів в високооктанові КМП.

При роботі кавітаційної установки, яку наведено на рис. 2.9., 2.10. в режимі переробки легкого дистиляту з водним розчином перекисом водню 10 % було обрано витрату 5,5 л/хв при співвідношенні легкий дистилят – водний розчин перекису водню 10:1. В таблицю 6.13 зведено загальні витрати установки за одну годину роботи (ціни 2012 року). При розрахунку економічних показників враховано, що при кавітаційній обробці третина перекису водню розкладається на гідроксильні радикалі, а решта після відстоювання та вилучення може бути повернута в ємність 8 (рис. 2.9). В розрахунок закладена максимально припустима електрична потужність установки, що складає 7 кВт.

Таблиця 6.13

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

	Кількість	Вартість одиниці, грн	Сума, грн	Сума, у.о.
Перекис водню, 10%, л	10	1,70	17,00	2,20
Легкий дистилят, л	300	3,80	1140,00	142,50
Електрична енергія, кВт	7,0	0,97	6,79	0,85
Всього:	-	-	1163,79	145,55

Аналізуючи результати, що наведені в табл.6.13, можна заключити, що вартість одного літра переробленого пального складає 3,88 грн, тобто зросла лише на 0,08 грн/л. При цьому ОЧ переробленого кавітаційним способом пального зросло суттєво (на 12–14 одиниць) і складає ~ 90 одиниць. Це дозволяє заключити, що запропонована кавітаційна технологія є дуже ефективною та заслуговує подальшого вивчення та вдосконалення.

Висновок до 6 розділу.

Враховуючі отримані в результаті техніко-економічних обрахунків дані, можна заключити, що дійсно запропоновані технології прямої конверсії алканів в високооктанові КМП, в тому числі і в метанол, характеризуються малими енерговитратами, а отже є енергоефективними. Це дозволяє говорити про конкурентоспроможність запропонованих кавітаційної та фотоавтокаталітичної технологій конверсії *n*-алканів в високооктанові КМП, адже собівартість отриманих продуктів навіть на лабораторних установках є меншою ніж на традиційних виробництвах.

Запропонована фотоавтокаталітична конверсія алканів в метанол дозволяє переробляти не тільки ПГ, ПБГ а й ШМ, якій являє собою не тільки основну небезпеку в українських шахтах і глобальну екологічну небезпеку. Отже ШМ можна розглядати як високоякісне джерело палива й хімічної сировини. ШМ, що міститься у вугільних родовищах, як зазначалося вище, – це один з видів мінерально-сировинних ресурсів країни. Розв’язання проблеми переробки ШМ у вугільній промисловості має державне соціально-екологічне значення.

В роботі економічними розрахунками доведено, що промислова реалізація фотоавтокаталітичної технології конверсії алканів в метанол в умовах СП «Шахта «Молодогвардейская» ВАТ «Краснодонуголь» має прийнятні позитивні економічні показники. Крім того, реалізація проекту з переробки ШМ в метанол дозволить забезпечити:

1. Альтернативне джерело вуглеводневої сировини, що зробить Україну менш залежною від імпорту газу, особливо з Росії й інших республік СНД.
2. Екологічний ефект за рахунок поліпшення екологічної ситуації країни через скорочення викидів парникового газу – метану українськими шахтами.
3. Підвищення безпеки праці шахтарів.
4. Ріст продуктивності праці.
5. Економічний ефект, оскільки не буде викидів метану, утилізація ШМ дозволить знизити собівартість видобутку вугілля на шахтах.

Техніко-економічні обрахунки запропонованої кавітаційної технології переробки *n*-алканів в високооктанові КМП дозволяють зробити висновок, що збіль-

шення ОЧ бензину на ~ 12 одиниць досягається за рахунок збільшення його собівартості лише на 2,1 %, що є цілком прийнятним результатом.

Запропоновані технології дозволяють відмовитися від таких стадій виробництва високооктанових КМП як конверсія алканів в синтез-газ та ізомеризація, що відбуваються при високих температурах і надмірному тиску. Це дозволяє уникнути викидів великої кількості димових (парникових) газів при виробництві КМП.

Результати роботи, які наведені в розділі 6, відображені в таких публікаціях:

1. Целищев Олексій Дослідження кавітаційної обробки моторних палив / Олексій Целищев, Марина 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. (Особистий внесок – приймав участь у проведенні експерименту, узагальненні результатів та підготовці статті)
2. Целищев Олексій Прямий синтез метанолу в кавітаційному полі / Олексій Целищев, Марина 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. (Особистий внесок – приймав участь в створенні установки, проведенні експерименту, узагальненні результатів та в написанні статті).
3. Физико-химические основы фотоавтокаталитического процесса окисления метана в метанол / А. Б. Целищев, О. И. Захарова, М. Г. Лория, И. И. Захаров // Вопросы химии и химической технологии. -2009. – №4. – С. 43–55. (Особистий внесок – приймав участь в розрахунках, в створенні експериментальної установки, в проведенні експерименту, в написанні статті).
4. 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.
5. Установка для проведения прямой конверсии метана в метанол фотоавтокаталитическим методом / А. В. Филончук, О. Б. Целищев, М. Г. Лория, И. И. Захаров // Віс-

- ник СНУ. – 2010. – № 6 (148). – Частина 2 – С. 23 – 26. (Особистий внесок – запропонував конструкцію реактора та технологічну схему, приймав участь у написанні статті).
6. Целіщев О. Б. Вуглеводнева сировина. Мобільна установка для перероблення / О. Б. Целіщев // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 5. – С. 11 – 14.
 7. Установка для оптимізації параметрів фотоавтокаталітичного процесу прямої конверсії метану в метанол / А. В. Філончук, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія, І. І. Захаров // Вісник СНУ ім. В. Даля. -2010. – № 7 (154). – Частина 2. – С. 80 – 85. (Особистий внесок – запропонував конструкцію реактора, приймав участь у розрахунках, в написанні статті).
 8. Целіщев О. Б. Аналіз енергетичних та економічних показників процесу прямої конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах/ О. Б. Целіщев // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. – 2011. – № 11. – С. 90 – 94.
 9. Моторные топлива. Кавитационный способ повышения их качества / А. Б. Целищев, И. И. Захаров, М. Г. Лория, П. И. Елисеев, В. А. Носач, А. А. Иджагбуджи // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 2(121). – С. 39 – 42. (Особистий внесок – аналітичний огляд, розробка реактора і лабораторної установки, прийняв участь у написанні статті).
 10. Целіщев О. Б. Дослідження кавітаційного способу перетворення моторних палив / О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія, В. О. Носач // Технологический аудит и резервы производства. – 2016. – №4/4(30). – С. 26 – 32. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці експериментальної установки, плануванні та проведенні експерименту, обробці та систематизації експериментальних даних, в написанні статті).
 11. 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. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці методу, в розробці експериментальної установки, в розрахунках, в проведенні експерименту, в написанні статті).

12. The new pathway for methanol synthesis: Generation of methyl radicals from alkanes / I. I. Zakharov, A. A. Ijagbuji, A. B. Tselishev, M. G. Loriya, R. N. Fedotov // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2015. -№ 3. – P. 405 – 412. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці процесу, в розробці експериментальної установки, в розрахунках, в написанні статті).
12. Tselishev A. B. Cavitation reactor installation for processing hydrocarbon / A. B. Tselishev, M. G. Loriya, A. A. Ijagbuji // Тека. Commission of motorization and energetics in agriculture. – 2016. – Vol. 16. – No. 2. – P.37 – 42. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці конструкції реактора, в розрахунках його параметрів, в написанні статті).
14. Transformation of n-alkanes of gasoline into components of motor fuels in cavitation field / O. B. Tselishchev, M. H. Loria, S. V. Boichenko, V. O. Nosach, I. O. Shkilniuk // ТЕКА. COMMISSION OF MOTORIZATION AND ENERGETICS IN AGRICULTURE. – 2017. – Vol. – 17. – № 2. – P. 25 – 30. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці експериментальної установки, в проведенні експерименту, в написанні статті).
15. Synthesis of methanol from methane in cavitation field / O. Tselishchev, A. Ijagbuji, M. Loria, V. Nosach // CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY. – 2018. – Vol. 12. – №1. – P. 69 – 73. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці експериментальної установки, в проведенні експерименту, узагальненні результатів та в формуванні висновків, в написанні статті).
16. Пат. 59190А Україна МКВ С07С31/02, С07С31/04, С07С29/48. Спосіб отримання метанолу та інших аліфатичних спиртів / Д. М. Головка, В. В. Єрмоленко, В. В. Мілоцький, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія. – Заявл. 10.07.03; Опубл. 15.08.2003. Бюл. 8. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
17. Пат. 4102 Україна МКВ В01J12/00, С07С5/02, С07С6/00. Установа для переробки вуглеводневої сировини / В. В. Мілоцький, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія, Д. М. Головка, М. В. Кошовець, М. І. Азаров, В. В. Єрмоленко – Заявл. 30.12.03;

- Опубл. 17.01.2005. Бюл. 1. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці установки, в написанні патенту).
18. Пат. РФ на изобретение № 2265585 МКВ В01J12/00, С07С5/02, С07С6/00. Способ получения метанола и других алифатических спиртов / Д. Н. Головкин, В. В. Милоцкий, В. В. Ермоленко, М. Г. Лория, А. Б. Целищев. – Заявл. 10.07.03; Опубл. 10.12.2005. Бюл. 34. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
19. Пат. 56683 Україна МКВ С07С31/04, С07С31/00. Фотохімічний спосіб отримання метанола з вуглеводневої сировини у присутності пари нітратної кислоти / О. Б. Целищев, І. І. Захаров, М. Г. Лорія, М. В. Кошовець, А. В. Філончук, О. І. Захарова. – Заявл. 21.06.10; Опубл. 25.01.2011. Бюл. 2. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
20. Пат. Україна 104811 F15D 1/00 Гідродинамічний кавітаційний реактор / В. О. Носач, М. В. Кошовець, О. Б. Целищев, С. О. Голосов, Б. Г. Коляка, М. Г. Лорія, М. І. Азаров, С. П. Вшивцев, П. Й. Єлісеєв. – Заявл. 25. 06. 10; Опубл. 25.02.2011. Бюл. 4. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці конструкції реактора, в написанні патенту).
21. Пат. 104812 Україна С07С31/00 Спосіб отримання метанола та інших кисеньвмісних сполук / О. Б. Целищев, М. В. Кошовець, В. О. Носач, С. О. Голосов, М. Г. Лорія, М. І. Азаров, П. Й. Єлісеєв. – Заявл. 25. 06. 10; Опубл. 25.02.2011. Бюл. 4. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
22. Пат. 93478 Україна МКВ С07С29/50. Спосіб одержання метанола / О. Д. Тюльпінов, А. А. Іджагбуджі, Д. О. Тюльпінов, Р. М. Федотов, М. Г. Лорія, О. Б. Целищев. – Заявл. 23. 12. 13; Опубл. 10.10.2014. Бюл. 19. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
23. Пат. 105427 Україна С10G2/00 Установа для переробки вуглеводневої сировини / О. Б. Целищев, М. В. Кошовець, В. О. Носач, С. О. Голосов, М. Г. Лорія, М. І. Азаров, П. Й. Єлісеєв. – Заявл. 25.06.2015; Опубл. 25.03.2016. Бюл. 6. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).

- бистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці установки, в написанні патенту).
24. Энергосберегающая технология получения метанола / И. И. Захаров, А. Б. Целищев, О. И. Захарова, М. Г. Лорія / 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.
 25. 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. – м. Туапсе. – с.56.
 26. Фотоавтокаталітичне окиснення пропан-бутанової фракції в метанол / М. Г. Лорія, І. І. Захаров, О. Б. Целищев [та ін.] // ВНТУ III з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology-2011). – 21-24 вересня 2011. Збірник наукових статей. – 2011. – Т. 2. – С. 348–350.
 27. 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. – м. Северодонецьк: Вид-во СНУ ім. В. Даля. – Ч. I. – С. 90–91.
 28. Захаров І. І. Пряме 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.
 29. Черноусов Є. Ю. Новітня технологія одержання метанолу / Є. 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. – м. Северодонецьк. – 2011. – С.120–122.
 30. 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. – м. Сєверодонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Ч. I. – С. 53–54.

31. 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.
32. Motor fuel: cavitation method for improving its quality / A. A. Ijagbuji, M. G. Loriya, R. I. Afanasivski, A. B. Tselishev / Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Технологія 2015» 17 – 18 квітня 2015 р. – м. Сєверодонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Ч. I. – С. 46–49.

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 КМП 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 КМП. 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 КМП фізичними та хімічними методами через створення нових технологічних рішень, що ґрунтуються на реакціях гідроксильного радикала з *n*-алканами: в умовах кавітаційної конверсії та фотоавтокаталітичної конверсії.

2. Вперше доведено можливість прямої конверсії *n*-алканів у високооктанові КМП 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 КМП.

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 в 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 КМП 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 запро-

понованим 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 КМП.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Хазаров В. Г. Интегрированные системы управления технологическими процессами / В. Г. Хазаров – СПб. : Профессия. – 2009. – с. 592 ил., табл., сх..
2. Asche F. The Relationship Between Spot and Contract Gas Prices in Europe / F. Asche // Energy Economics. – 2013. – №38. – P. 212–217.
3. Energy Technologies for a Sustainable Future: Transport, International Energy Agency (IEA), 2004.
4. Well-to-Wheels Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context, Tank-to-Wheels Report, Version 1, Con-cawe, European Council for Automotive R&D and European Commission Joint Research Centre, 2003.
5. Schobert H. H. Energy and Society, an Introduction / H. H. Schobert. – Taylor and Francis, New York. – 2002.
6. Smil V. Energy at the Crossroads, Global Perspectives and Uncertainties / V. Smil. – MIT Press, Cambridge. – 2003.
7. Smil V. Energy in World History / V. Smil. – Westview Press, Boulder, Colorado. – 1994.
8. Bent R. Energy, Science, Policy, and the Pursuit of Sustainability / R. Bent, L. Orr, R. Baker. – Island Press, WashingtonDC. – 2002.
9. Energy Technologies for the 21st Century, International Energy Agency, Paris, 1997.
10. World Energy Statistics 2004, International Energy Agency, Paris, 2004.
11. World Energy Outlook 2001: insights, International Energy Agency, Paris, 2001.
12. World Energy Outlook 2004, International Energy Agency, Paris, 2004.
13. Annual Energy Outlook 2005 with Projections to 2025, Energy Information Agency, Washington, DC, 2005, available at <http://www.eia.doe.gov/oiaf/aeo>.
14. World Energy Council (WEC): <http://www.worldenergy.org/wec-geis/>
15. International Energy Agency (IEA): <http://www.iea.org/>
16. U.S. Energy Information Administration (EIA): <http://www.eia.doe.gov/>

17. BP Statistical Review of World Energy: <http://www.bp.com/statisticalreview>
18. U.S. Department of Energy (DOE): <http://www.energy.gov/>
19. Olah G. Hydrocarbon Chemistry, 2nd edn. / G. Olah, A. Molnar // John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey. – 2003.
20. Weissermel K. Industrial Organic Chemistry / K. Weissermel, H.-J. Arpe // 4th edn. Wiley-VCH. – Weinheim, Germany. – 2003.
21. <http://www.petrochemistry.net/>
22. <http://www.americanchemistry.com/>
23. American Plastic Council: <http://www.plastics.org/>
24. Plastic Europe, Association of plastic manufacturers : <http://www.plasticseurope.org>
25. Schobert H. H. Energy and Society, an Introduction / H. H. Schobert. – Taylor and Francis. – New York. – 2002.
26. Smil V. Energy at the Crossroads, Global Perspectives and Uncertainties / V. Smil. – MIT Press, Cambridge. – 2003.
27. Smil V. Energy in World History / V. Smil. – Westview Press, Boulder, Colorado. – 1994.
28. Bent R. Energy. Science, Policy and the Pursuit of Sustainability / R. Bent, L. Orr, R. Baker. – Island Press, Washington, DC. – 2002.
29. Energy Technologies for the 21st Century, International Energy Agency, Paris. – 1997.
30. World Energy Statistics 2004, International Energy Agency, Paris. – 2004.
31. Appenzeller T. The End of Cheap Oil / T. Appenzeller // National Geographic Magazine. – June 2004. – p. 80.
32. Ола Дж. Метанол и энергетика будущего. Когда закончатся нефть и газ // Дж. Ола, А. Гншперт, С. Пракаш. – М.: БИНОМ. – Лаборатория знаний. – 2009. – 416с.
33. Campbell C. J. The Coming Oil Crisis / C. J. Campbell // Multi-science Publishing, Brentwood England. – 1988.
34. Deffeyes K. S. Hubbert's Peak, the Impending World Oil Shortage / K. S. Deffeyes. – Princeton University Press, Princeton. – 2001.

35. Deffeyes K. S. *Beyond Oil the View from Hubbert's Peak* / K. S. Deffeyes. – Hill and Wang, New York. – 2005.
36. Heinberg R. *The party's Over. Oil War and the Fate of Industrial Societies* / R. Heinberg. – New Society Publishers, Gabriola Island, Canada. – 2003.
37. Odell P. R. *The Future of Oil. World Oil Resources and Use* / P. R. Odell, K. E. Rosing. – Kogan Page, London. – 1983.
38. Roberts P. *The End of Oil* / P. Roberts. – Houghton Mifflin Company, New York. – 2004.
39. Campbell C. J. *The End of Cheap Oil* / C. J. Campbell, J. H. Laherrere // *Scientific American*. – March 1998. – 78 p.
40. Goodstein D. *Out of Oil: The End of the Age of Oil* / D. Goodstein. – W W. Norton & Company, New York. – 2004.
41. Ruppert M. C. *Crossing the Rubicon: The Decline of the American Empire at the End of the Age of Oil* / M. C. Ruppert. – New Society Publishers. – 2004.
42. Bentley R. W. *Oil & Gas Depletion: an Overview* / R. W. Bentley. // *Energy Policy*. – 2002. – № 30. – p. 189.
43. Odell P. R. *Why Carbon Fuels Will Dominate the 21st Century's Global Energy Economy* / P. R. Odell. – Multi-Science Publishing, Brentwood, England. – 2004.
44. Huber P. *The Bottomless Well. The Twilight of Fuel, The Virtue of Waste, and Why we Will Never Run Out of Energy* / P. Huber, M. Mills. – Basic Books, Cambridge. – 2005.
45. Maugeri L. *Oil: Never Cry Wolf. Why the Petroleum Age Is Far from Over.* / L. Maugeri // *Science*. – 2004. – vol. 304. – p. 1115.
46. Cheng W.-H. *Methanol Production and Use* / W.-H. Cheng, H. H. Kung. – Marcel Dekker, New York. – 1994.
47. Asinger F. *Methanol, Chemie und Energierohstoff* / F. Asinger. – *Die Mobilisation der Kahle*, Springer-Verlag, Heidelberg. – 1987.
48. Perry J. H. *Methanol, Bridge to a Renewable Energy Future* / J. H. Perry, C. P. Perry. – University Press of America, Lanham, Maryland. – 1990.
49. Bernton H. *The Forbidden Fuel. Power Alcohol in the Twentieth Century* /

- H. Bernton, W. Kovarik, S. Sklar. – Boyd Griffin, New York. – 1982.
50. Doving F. Farming for Fuel / F. Doving. – Praeger, New York. – 1988.
51. Gray Jr. C. Moving America to Methanol / Jr. C. Gray, J. A. Alson. – The University of Michigan Press, Ann Arbor. – 1985.
52. Kohl W. L. Methanol as an Alternative Fuel Choice: An Assessment / W. L. Kohl. – The Johns Hopkins University, Washington, DC. – 1990.
53. Supp E. How to Produce Methanol from Coal / E. Supp. – Springer-Verlag, Berlin. – 1990.
54. Pavone A. Mega Methanol Plants / A. Pavone // Process Economics Program, SRI Consulting, Menlo Park, California. – 2003. – Report No. 43D,
55. Lee S. Methanol Synthesis Technology / S. Lee. – CRC Press, Boca Raton, Florida. – 1990.
56. Methanol in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / E. Fiedler, G. Grossmann, D. Kersebohm et al. // Wiley-VCH, Weinheim, Germany. – 2003. – Vol. 21. – p. 611.
57. Methanol Synthesis in Handbook of Heterogeneous Catalysis / J. B. Hansen, G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp // Wiley-VCH. – Weinheim, Germany. – 1997. – Vol. 4. – p. 1856.
58. Weissermel K. Industrial Organic Chemistry / K. Weissermel, H.-J. Arpe // Wiley-VCH, Weinheim, Germany. – 2003. – № 4. – p. 30.
59. Olah G. Hydrocarbon Chemistry / G. A. Olah, A. Molnar. – John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey. – 2nd edn. – 2003.
60. Olah G. A. Electrophilic Methane Conversion / G. A. Olah // Accounts of Chemical Research. – 1987. – vol. 20. – p. 422.
61. Бесков С. Д. Технохимические расчеты / С.Д.Бесков. – М: Высш. шк. – 1966. – 520 с.
62. Use of Methanol as a Transportation Fuel / L. Richard, M. Bechtold, B. Goodman, T. Timbario // The Methanol Institute 4100 North Fairfax Drive Suite 740 Arlington. – Prepared by: Alliance Technical Services Inc. 10816 Town Center Blvd., #232 Dunkirk, MD 20754 – VA 22203 November 2007.

63. International DME Association: <http://www.vs.ag/ida/>
64. For current information on DME: <http://www.greencarcongress.com/dme/>
65. Haldor Topsoe DME information: <http://www.haldortopsoe.com/>
66. Bechtold R. L. Status of Alcohol Fuels Utilization Technology for Highway Transportation: A 1986 Perspective Compression Ignition Engines / R. L. Bechtold. Mueller Associates for the Oak Ridge National Laboratory. – Report ORNL/Sub/85-22007/3. – January 1988. – Volume II.
67. Bechtold R. L. Alternative Fuels for Heavy Duty Engines: Status of Fleet Trials / R. L. Bechtold / Sypher-Mueller International, Inc., Ottawa (Ontario), Department of Energy Report DOE/CE/50182-T2. – Nov 1990.
68. Motta R. Alternative Fuel Transit Buses – Final Results from the National Renewable Energy Laboratory (NREL) Vehicle Evaluation Program / R. Motta, P. Norton, K. Kelly / NREL; Kevin Chandler, Battelle; Leon Schumacher, University of Missouri; Nigel Clark, West Virginia University. – October 1996, [<http://www.afdc.doe.gov/>].
69. Данилов М. А. Метанол в топливе / А. М. Данилов, В. Е. Емельянов // Газохимия. – февраль-март 2009. – с. 20–23.
70. Вплив добавок аліфатичних спиртів на властивості бензинів: аналітичний огляд / С. В. Бойченко, М. С. Бойченко, О. Г. Личманенко, С. М. Кабан // Наукові технології. – 2015. – № 1 (25). – с. 86–92.
71. Бондаренко К. В. Перспективи впровадження альтернативного палива в авіації / К. В. Бондаренко, С. В. Бойченко, В. Г. Семенов // Авиационно-космическая техника и технология. – 2011. – № 9 (86). – С. 76-80.
72. Маркевич К. Енергетична галузь України: підсумки 2015 року / К. Маркевич. – Центр Разумкова. : Видавництво «Заповіт». – 2016. – 71с.
73. Olah G. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy/ G. Olah, A. Goepfert, G. Surya. – Prakash. – 2009. – P. 213–219.
74. Артеменко А. И. Органическая химия / А. И. Артеменко – М. : «Высшая школа». – 1987. – 430 с.

75. Караханов Э. А. Синтез-газ как альтернатива нефти. Часть I. Процесс Фишера-Тропша и оксо-синтез / Э. А. Караханов // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №3. – С. 69–74.
76. МЕТАНОЛ: обзор технологий. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=802.
77. Технология синтетического метанола / М. М. Караваев, В. Е. Леонов, И. Г. Попов и др. // под ред. проф. М. М. Караваева – М. : Химия. – 1984. – 240 с.
78. Кутепов А. М. Общая химическая технология / А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. // Учебник для технических ВУЗов. – М. : «Высшая школа». – 1990. – 512 с.
79. Розовский А. Я. Теоретические основы процесса синтеза метанола / А. Я. Розовский, Г. И. Лин. – М. : Химия. – 1990. – 272 с.
80. Заявка № 1-106540 Япония Способ получения метанола из углекислого газа с использованием солнечной энергии / Танака Тадаёси, Икэда Нагаясу, Савада Синдзи С07С31/04; Подана 26.04.1989; Выложена 26.11.1990; Бюл. «Токкё кохо» (В2); 25.03.1993. 3 с.
81. Заявка № 61-38026 Способ превращения метана в метанол при нормальной температуре / Огура Котаро Дата подачи заявки: 21 февраля 1986 г. Бюл. «Кокай Токкё кохо» (А) 28.08.1987. – 2 с.
82. Taylor С. Е. Methane conversion via photocatalytic reactions / С. Е. Taylor // Catalysis Today. – 2003. – Vol. 84. – P. 9 – 15.
83. Ogura К. Photochemical conversion of methane / К. Ogura, М. Kataoka // J. Molec. Catal. – 1988. – Vol.43. – P.371– 379.
84. Физико-химические основы фотоавтокаталитического процесса окисления метана в метанол / А. Б. Целищев, О. И. Захарова, М. Г. Лория, И. И. Захаров // Вопросы химии и химтехнологии. – 2009. – №4. – С. 43–55.
85. Заявка № 61-95548 Япония Способ превращения метана в спирты, кислоты, кетоны и сложные эфиры при нормальной температуре / Огура Котаро. Дата подачи заявки: 23.04.86 г. Дата выкладки: 30.10.87 Бюл. «Кокай Токкё кохо» (А) 28.08.1987. – 2 с.

86. Заявка № 62-250801 Япония Способ окисления этана / К. Огура. Дата подачи заявки: 06.10.87 г. Дата выкладки: 14.04.89 Бюл. «Кокай Токкё кохо» (А). – 3 с.
87. Marcinkowska K. Photocatalytic oxidation of propane by oxygen on supported Mo-SiO₂ catalysts / K. Marcinkowska, S. Kaliaguine, P.C. Roberge // Journal of Catalysis. – 1984. – Volume 90. – Issue 1. – p. 49–58.
88. US 5954925 A. B01J12/00 Method and apparatus for manufacturing methanol / Jeffrey H. Sherman (USA) – US 09/058, 494.
89. US 6113747 A. B01J12/00 Method of and apparatus for manufacturing methanol / Jeffrey H. Sherman (USA) – US 09/345, 630.
90. US 5720858 A. C07C29/48 Method for the photocatalytic conversion of methane / Richard P. Noceti, Charles E. Taylor, Joseph R. D'Este (USA) – US 08/682, 498.
91. EP 621476 B1 Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung formtechnologischer Eigenschaften von Giessereiformstoffen / Weber, Dieter, Dr. et al. (DE). – 21.04.1993 DE 4312939.
92. А.с. №1748336 А2 СССР, В01F5/00 Кавитационный реактор. / Пищенко Л.И., Климник Н.Г. – 1990.
93. США №3385287. кл. 126–127 Способ нагрева жидкостей / Кладов А.Ф. – опубл. 1969. Патент СССР № 1329629. кл. F24G3/00. – 1982, SU 1656980 А1.
94. РФ 2045715 №458591, кл. F25B29/00 Теплогенератор и устройство для нагрева жидкостей / Патапов Ю.С. – 1993.
95. Бесов А. С. Деструкция углеводов в кавитационной области в присутствии электрического поля при активации водными растворами электролитов / А. С. Бесов, К. Ю. Колтунов // Письма в ЖТФ (Журнал теоретической физики). – 2003. – том 29. – №. 5. – С.71– 77.
96. DE 10006696A1 (Германия) «Прямой кавитационный синтез метанола».
97. Технология синтетического метанола / М. М. Караваев, В. Е. Леонов, И. Г. Попов, Е. Т. Шепелев [под общ. ред проф. М. М. Караваева] – М. : Химия. – 1984. – 240 с.
98. Experimental verification of theoretically calculated transition barriers of the reactions in a gaseous selective oxidation of CH₄-O₂ -NO₂ / K. Tabata, Y. Teng,

- Y. Yamaguchi [et al.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – Vol.104. – P. 2648– 2654.
99. Юкельсон И. И. Технология основного органического синтеза / И. И. Юхильсон. – М. : Химия. – 1968. – 847 с.
100. Артеменко А. И. Органическая химия. Учебное пособие / А. И. Артеменко. – М. : Высш.шк. – 2003. – 605 с.
101. Уэйн Р. Основы и применение фотохимии / Р. Уэйн. – М. : «Мир». – 1991. – 488 с.
102. Warneck P. *Chemistry of the Natural Atmosphere.* / P. Warneck. – N. Y. : Acad. Press. – 1988. – 757 p.
103. Shilov A. E. *Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes* / A. E. Shilov, G. B. Shul'pin. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. – 2000. – 232 p.
104. Рудаков Е. С. Реакции алканов с окислителями, металло-комплексами и радикалами в растворах / Е. С. Рудаков. – Киев: Наукова думка. – 1985. – 248 с.
105. Арутюнов В. С. Окислительная конверсия метана / В. С. Арутюнов, О. В. Крылов // *Успехи химии.* – 2005. – Т. 74. – № 12. – С.1216– 1245.
106. Direct methane conversion to methanol by ionic liquid-dissolved platinum catalysts / J. Cheng, Z. Li, M. Haught, Y. Tang // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 4617– 4619.
107. Experimental verification of theoretically calculated transition barriers of the reactions in a gaseous selective oxidation of $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-NO}_2$ / K. Tabata, Y. Teng, Y. Yamaguchi [et al.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – Vol.104. – P.2648– 2654.
108. Yan Z. NO_x – catalyzed gas-phase activation of methane: in situ IR and mechanistic studies / Z. Yan, C. Xiao, Y. Kou // *Catal. Lett.* – 2003. – Vol.85. – P.135–138.
109. Warneck P. *Chemistry of the Natural Atmosphere.* / P. Warneck/ – N. Y. : Acad. Press. – 1988. – 757 p.
110. Арутюнов В. С. Окислительная конверсия метана / В. С. Арутюнов, О. В. Крылов // *Успехи химии.* – 2005. – Т. 74. – № 12. – С. 1216– 1245.
111. Calvert J. G. *Chemical actinometers for determination of ultraviolet light intensities in photochemistry.* // J. G. Calvert, J. N. Pitts – New York: Wiley. – 1966. – 780 p.

112. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V – VIII групп: Справ. изд./ А. Л. Бандман, Н. В. Волкова, Т. Д. Грехова [и др.]; Под ред. В.А.Филова – Л. : Химия. – 1989. – 592 с.
113. Fokin A. A. Selective alkane transformations via radicals and radical cations: Insights into the activation step from experiment and theory / A. A. Fokin, P. R. Schreiner // *Chem. Rev.* – 2002. – Vol.102. – P.1551–1593.
114. Целищев А. Б. Анализ физико-химических методов получения гидроксильного радикала / А. Б. Целищев, М. Г. Лория, И. И. Захаров // *Вестник ХПИ.* – №65. – 2011. – с. 111 – 124.
115. Целіщев О. Б. Отримання гідроксильного радикала в «м'яких» умовах / О. Б. Целіщев // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2011. – № 2. – С.35–38.
116. Ли Д. Е. Действие радиации на живые клетки / Д. Е. Ли. – М. : Атомиздат. – 1963. – 288 с.
117. Пикаев А. К. Первичные продукты радиолиза воды / А. К. Пикаев, Б. Г. Ершов // *Успехи химии.* – 1967. – Т. 36. – С. 1427–1459.
118. Matheson M. The structure of the gene for ribosomal protein alfa 5 in the archaeobacterium *Sulfolobus acidocaldarius* / M. Matheson, J. Rabani // *J. Phys. Chem.* – 1965. – № 69. – P. 1324 – 1341.
119. Dainton F. S. The effect of pH on the radical yields in the γ -radiolysis of aqueous systems / F. S. Dainton, W. S. Watt // *Nature.* – 1962. – Vol. 195. – P. 1294 – 1296.
120. Ogura K. Photochemical conversion of methane / K. Ogura, M. Kataoka // *J. Molec. Catal.* – 1988. – Vol. 43. – P. 371–379.
121. Johnston H. Gas-phase ultraviolet absorption spectrum of nitric acid vapor / H. Johnston, R. Graham // *J. Phys. Chem.* – 1973. – Vol. 77. – P. 62–63.
122. Atmospheric Radical Production by Excitation of Vibrational Overtones via Absorption of Visible Light / D. J. Donaldson , G. J. Frost, K. H. Rosenlof [et all] // *Geophys. Res. Lett.* – 1997. – Vol. 24. – P. 2651–2654.

123. OH kinetics and photochemistry of HNO₃ in the presence of water vapor / S. A. Carl, T. Ingham, G. K. Moortgat, J. N. Crowley // Chem. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 341. – P. 93 – 98.
124. Электролиз при последовательном прохождении тока через газовую и жидкую фазы / В. И. Павлов, Н. А. Залесский, М. А. Еремеев, Х. В. Шифрин // Известия академии наук СССР. Отделение химических наук. – 1944. – № 5. – С. 309 – 338.
125. Denaro A. R. Glow-discharge electrolysis in aqueous solutions / A. R. Denaro, A. Hickling // J. of the Electrochemical Society. – 1958. – Vol. 105, № 6. – P. 265– 278.
126. Devies R. A. Glow-discharge electrolysis. Part I. The anodic formation of hydrogen peroxide in inert electrolytes / R. A. Devies, A. Hickling // J. Chem. Soc. – 1952. – P. 3595– 3612.
127. Hickling A. Glow-discharge electrolysis / A. Hickling, M. D. Ingram // J. Electroanal. Chem. – 1964. – V. 8. – P. 65– 83.
128. Hickling A. Electrochemical processes in glow discharge at the gassolution interface / A. Hickling // Modern aspects of electrochemistry. – London.: Butterworths. – 1971. – V. 6. – P. 329– 347.
129. Sengupta S. K. Contact glow discharge electrolysis: a study of its chemical yields in aqueous inert-type electrolytes / S. K. Sengupta, O. P. Singh // J. of Electroanalytical Chemistry. – 1994. – V. 369. – P. 113– 121.
130. Баковец В. В. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов / В. В. Баковец, О. В. Поляков, И. П. Долговесова. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение. – 1991. – 164 с.
131. Sen Gupta S. K. Chemical effects of anodic contact glow discharge electrolysis in aqueous formic acid solutions: formation of oxalic acid / S. K. Sen Gupta, R. Singh, A. K. Srivastava // Indian Journal of Chemistry. – 1995. – V. 34A. June. – P. 459– 471.

132. Поляков О. В. Некоторые закономерности воздействия микрозарядов на электролит / О. В. Поляков, В. В. Баковец // *Химия высоких энергий*. – 1983. – Т.17. – № 4. – С. 291–300.
133. О возможности использования анодного микрозаряда для очистки воды от органических примесей / Л. Т. Бугаенко, Т. А. Калинина, Г. В. Ковалев, А. М. Сизиков // *Химия высоких энергий*. – 2003. – Т. 37. – № 5. – С. 397–408.
134. Разрушение водной эмульсии пентадекана анодным микрозарядом. Сравнение с другими алканами / Т. А. Калинина, Л. Т. Бугаенко, Г. В. Ковалев, А. М. Сизиков // *Химия высоких энергий*. – 2004. – № 2. – Т. 38. – С. 147–156.
135. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution / A. A. Joshi, B. R. Locke, P. Arce, W. C. Finney // *J. Hazard. Mat.* – 1995. – V. 41. – P. 3–18.
136. Generation of chemically active species by electrical discharges in water / P. Šunka, V. Babický, M. Člupek [et al] // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 1999. – V. 8. – P. 258–267.
137. Gas phase corona discharges for oxidation of phenol in an aqueous solution / W. F. Hoeben, E. M. Van Veldhuizen, W. R. Rutgers, G. M. Kroesen // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1999. – V. 32. – P. 1133–1145.
138. Инициирование химических реакций под действием электрического разряда в системе твердый диэлектрик – газ – жидкость / Н. А. Аристова, И. М. Пискарев, А. В. Ивановский [и др.] // *Журнал физической химии*. – 2004. – Т. 78. – № 7. – С. 1326–1348.
139. Удаление органических примесей в водных растворах под действием импульсного разряда / А. П. Шведчиков, Э. В. Белоусова, А. В. Полякова [и др.] // *Химия высоких энергий*. – 1993. – Т. 27. – № 1. – С. 63–70.
140. Synergistic effect of pulsed corona discharges and ozonation on decolorization of methylene blue in water / M. A. Malik, Ubaid-ur-Rehman, A. Ghaffar, K. Ahmed // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2002. – V. 11. – P. 236–243.
141. Кнэпп Р. Кавитация / Р. Кнэпп, Дж. Дейли, Ф. Хэммит. – М. : Мир. – 1974. – 668 с.

142. Федоткин И. М. Использование кавитации в технологических процессах / И. М. Федоткин, А. Ф. Немчин – Киев: Вища шк. – 1984. – 68 с.
143. Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях // Физическая акустика / Г. Флинн. – М. : Мир. – 1967. – Т. 1, Ч. Б. – С. 7 – 138.
144. Маргулис М. А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях): Учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов / М. А. Маргулис – М. : Высш. шк. – 1984. – 272 с.
145. Degradation of rhodamine B in aqueous solution by using swirling jet-induced cavitation combined with H₂O₂. / X. Wang, J. Wang, W. Guo, C. Wang // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 169. – P.486– 491.
146. Детектирование ОН радикалов в процессе гидродинамической кавитации и в сонореакторе люминисцентными методами / Д. Г. Асеев, Р. М. Кенжин, В. О. Стояновский и др. // Тезисы XXIII симпозиума «Современная химическая физика» 23 сентября– 04 октября 2011 г. – Туапсе (Россия): Из-во МГУ. – 2011. – С.81– 83.
147. Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I – The ferrous ion reaction / W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George, K. R. Hargrave // Trans. Faraday Soc. – 1951. – V. 47. – P. 462– 475.
148. Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II – The ferric ion reaction / W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George, K. R. Hargrave // Trans. Faraday Soc. – 1951. – V. 47. – P. 591– 599.
149. DFT-based thermodynamics of Fenton reactions rejects the “pure” aquacomplex models / I. I. Zakharov, K. Yu. Kudjukov, V. V. Bondar [et al.] // Computational and Theoretical Chemistry. – 2011. – Vol. 964. – P. 94– 99.
150. Sheng H. Lin. Fenton process for treatment of desizing wastewater / H. Lin Sheng, C. L. Cho // Water Research. – 1997. – V. 31. – № 8. – P. 2050–2067.
151. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation / S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras [et al.] // Water Research. – 2002. – V. 36. – № 4. – P. 1034–1050.

152. Долгоплоск Б. А. Генерирование свободных радикалов и их реакции / Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова – М. : Наука. – 1982. – 252 с.
153. John N. C. OH Formation in the photoexcitation of NO₂ beyond the dissociation threshold in the presence of water vapor / N. C. John, A. C. Shaun // J. Phys. Chem. – 1997. – № 101. – P. 4178– 4184.
154. Photochemical water decomposition in the presence of nitrogen dioxide in troposphere: density functional study with a symmetrized kohn-sham formalism / B. F. Minaev, I. I. Zakharov, A. B. Tselichtev [et al.] // ChemPhysChem. – 2010. – Vol. 11. – №18. – P. 4028– 4034.
155. US Patent 6793903 High temperature decomposition of hydrogen peroxide / C. F. Parrish – 21.09.2004.
156. Субстратная селективность и механизм окисления алканов пероксиазотистой кислотой / Е. С. Рудаков, В. П. Третьяков, В. Л. Лобачев [и др.] // Теоретическая и эксперим. химия. – 2006. – 42, № 5. – с. 295–299.
157. Calvert J. G. Chemical actinometers for determination of ultraviolet light intensities in photochemistry. Photochemistry. / J. G. Calvert, J. N. Pitts – New York: Wiley. – 1966. – 780 p.
158. Hudson R. D. Absorption Cross Sections of Stratospheric Molecules / R. D. Hudson // Canad. J. Chem. – 1974. – Vol. 52. – P. 1465– 1478.
159. Okabe H. In photochemistry of small molecules / H. Okabe – New York: John Wiley and Sons Inc. – 1978. – 217 p.
160. Stief L. J. A flash photolysis-resonance fluorescence study of the formation of O(¹D) in the photolysis of water and the reaction of O(¹D) with H₂, Ar and He / L. J. Stief, W. A. Payne, R. B. Klemm // J. Chem. Phys. – 1975.- №62. – P. 4000– 4008.
161. Lin C. L. Ultraviolet absorption cross sections hydrogen peroxide / C. L. Lin, N. K. Rohatgi, W. B. DeMore // Geophys. Res. Lett. – 1978. – №5. – P. 113– 115.
162. Molina L. T. UV Absorption cross sections of HO₂NO₂ vapor / L. T. Molina, M. J. Molina // J. Photochem. – 1981. – №15. – P. 97– 08.
163. Molina L. Ultraviolet absorption spectrum of hydrogen peroxide vapor. /

- L. T. Molina, S. D. Schinke, M. J. Molina // *Geophys. Res. Lett.* – 1977. – №4. – P. 580–582.
164. Nicovich J. M. Temperature-dependent absorption cross sections for hydrogen peroxide vapor / J. M. Nicovich, P. H. Wine // *J. Geophys. Res.* – 1988. – №93. – P. 2417–2421.
165. Vaghjiani G. L. Absorption cross sections of CH_3OOH , H_2O_2 and D_2O_2 vapors between 210 and 365 nm at 297 K / G. L. Vaghjiani, A. R. Ravishankara // *J. Geophys. Res.* – 1989. – № 94 – P. 3487–3492.
166. Photodissociation of H_2O_2 at 193 and 222 nm: Products and quantum yields / G. L. Vaghjiani, A. A. Turnipseed, R. F. Warren [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1992. – №96 – 5878.
167. Quantum yields of OH, HO_2 and NO_3 in the UV photolysis of HO_2NO_2 / E. Jimernez, T. Gierczak, H. Stark [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – №7. – P. 342 – 348.
168. Электронная и геометрическая структуры изомеров азотной кислоты. Квантово-химические DFT расчеты / И. И. Захаров, О. И. Захарова, А. Б. Целищев, М. Г. Лория // *Журнал структ. химии.* – 2009. – Том 50. – № 5. – С. 843 – 851.
169. Nizkorodov S. A. First spectroscopic observation of gas-phase HOONO / S. A. Nizkorodov, P. O. Wennberg // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – Volume 106. – №6. – P. 855–859.
170. Johnston H. Gas-phase ultraviolet absorption spectrum of nitric acid vapor / H. Johnston, R. Graham // *J. Phys. Chem.* – 1973. – Vol. 77. – P.62–63.
171. OH kinetics and photochemistry of HNO_3 in the presence of water vapor / S. A. Carl, T. I. Ingham, G. K. Moortgat [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 341. – P.93–98.
172. Experimental verification of theoretically calculated transition barriers of the reactions in a gaseous selective oxidation of CH_4 - O_2 - NO_2 / K. Tabata, Y. Teng, Y. Yamaguchi [et al.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – Vol. 104. – P.2648–2654.
173. Yan Z. NO_x – catalyzed gas-phase activation of methane: in situ IR and mechanistic studies / Z. Yan, C. Xiao, Y. Kou // *Catal. Lett.* – 2003. – Vol. 85. – P.135–38.

174. Cox R. A. The photolysis of gaseous nitrous acid / R. A. Cox // J. Photochem. – 1974. – №3. – P. 175–188.
175. Nash T. Nitrous acid in the atmosphere and laboratory experiments on its photolysis / T. Nash // Tellus. – Vol. 26. – 1974. – P. 175-179.
176. Stockwell W. The mechanism of NO_3 and HONO formation in the nighttime chemistry of the urban atmosphere / W. Stockwell, J. Calvert // J. Geophys. Res. – 1983. – №88. – P. 6673–6682.
177. OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ campaign submitted / B. Alicke, A. Geyer, A. Hofzumahaus [et al.] // J. Geophys. Res. – 2003. – Vol. 108. – P. 8247–8264.
178. On the NO_2 soot reaction in the atmosphere / B. Aumont, S. Madronich, M. Ammann [et al.] // J. Geophys. Res. – 1999. – Vol. 104. – P. 1729–1736.
179. Kleffmann J. Daytime sources of nitrous acid (HONO) in the atmospheric boundary layer / J. Kleffmann // ChemPhysChem. – 2007. – Vol. 8. – P. 1137–1144.
180. Harrison R. M. Tropospheric cycle of nitrous acid / R. M. Harrison, J. D. Peak, G. M. Collins // Journal of Geophysical Research-Atmospheres. – 1996. – Vol. 101 (D9). – P. 14429– 14439.
181. Li S. Atmospheric hydroxyl radical production from electronically excited NO_2 and H_2O / S. Li, J. Matthews, A. Sinha // Science. – 2008. – № 319. – P. 1657–1661.
182. John N. C. OH Formation in the photoexcitation of NO_2 beyond the dissociation threshold in the presence of water vapor / N. C. John, A. C. Shaun // J. Phys. Chem. – 1997. – № 101. – P. 4178–4184.
183. Photochemical water decomposition in the presence of nitrogen dioxide in troposphere: density functional study with a symmetrized kohn-sham formalism / B. F.Minaev, I. I. Zakharov, A. B. Tselichtev [et al.] // ChemPhysChem. – 2010. – Vol. 11. – № 18. – P. 4028–4034.
184. Стенцель Й. І. Вимірювання в хімічній технології: Підручник / Й. І. Стенцель, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія // Під ред. проф. Й. І. Стенцеля – Луганськ: Вид-во СНУ ім. В. Даля. – 2007. – 480 с.
185. Гуревич А. Л. Автоматический хроматографический анализ / А. Л. Гуревич,

- Л. А. Русинов, Н. А. Сягаев. – Л. : Химия. – 1980. – 192 с.
186. Стенцель Й. І. Метрологія та технологічні вимірювання в хімічній технології. Навч. посібник. Ч2. / Й. І. Стенцель.– Луганськ: Вид-во Східноукр. Нац. ун-ту. – 2001. – 263 с.
187. Целіщев О. Б. Фотоавтокаталітична конверсія метану в метанол. Реактор для проведення процесу / О. Б. Целіщев // Хімічна промисловість України. – 2010. – №4(99). – С. 8-11.
188. Айзенберг Ю. Б. Справочная книга по светотехнике / Ю. Б. Айзенберг. – М. : Энергоатомиздат. – 1983. – 471 с.
189. Плановский А. Н. Процессы и аппараты химической технологии / А. Н. Плановский. – М. : Химия. – 1968. – 848 с.
190. Лунин В. В. Физическая химия озона / В. В. Лунин, М. П. Попович, С. Н. Ткаченко. – М. : Изд-во МГУ. – 1998. – 480 с.
191. Целіщев О. Б. Установка для исследования процесса прямой конверсии метана в метанол в «м'яких» условиях / О. Б. Целіщев // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – №4. – с. 35– 37.
192. Вяхирев Р. И. Разработка и эксплуатация газовых месторождений / Р. И. Вяхирев, А. И. Гриценко, Р. М. Тер-Саркисов. – М. : Недрa Серия: Современные нефтегазовые технологии. – 2002. – 800 с.
193. Глинка Н. Л. Общая химия. Изд. 30-е, исправленное — Учебное пособие для вузов / Н. Л. Глинка. Под ред. А. И. Ермакова – М.: Интеграл-Пресс, 2003. – 728 с.
194. Некрасов Б. В. Основы общей химии. / Б. В. Некрасов. – М. : Химия. – 1989. – 572 с.
195. Розовский А. Я. Теоретические основы процесса синтеза метанола / А. Я. Розовский, Г. И. Лин. – М. : Химия. – 1990. – 272 с.
196. Пат. 105427 Україна С10G2/00 Установка для переработки углеводневої сировини / О. Б. Целіщев, М. В. Кошовець, В. О. Носач [та ін.]; Заявл. 25.06.2015; Опубл. 25.03.2016. Бюл. 6.
197. Філончук А. В. Установка для проведения прямой конверсії метану в метанол

- фотоавтокаталітичним методом / А. В. Філончук, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія, І. І. Захаров // Вісник СНУ. – 2010. – №6 (148). – С.23–26.
198. Пат. № 2265585 Российской Федерации на изобретение МКВ В01J12/00, С07С5/02, С07С6/00. Способ получения метанола и других алифатических спиртов / В. В. Мілоцький, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія [та ін.]; Заявл. 10. 07. 03; Опубл. 10.12.2005. Бюл. 34.
199. Пат. 4102 Україна МКВ В01J12/00, С07С5/02, С07С6/00. Установка для переробки вуглеводневої сировини / В. В. Мілоцький, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія [и др.]; Заявл. 30. 12. 03; Опубл. 17.01.2005. Бюл. 1.
200. Пат. 59190 А Україна МКВ С07С31/02, С07С31/04, С07С29/48 Спосіб отримання метанола та інших аліфатичних спиртів / В. В. Мілоцький, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія [та ін.]; Заявл. 10. 07. 03; Опубл. 15.08.2003. Бюл. 8.
201. Целіщев О. Б. Вуглеводнева сировина. Мобільна установка для перероблення / О.Б.Целіщев // Хімічна промисловість України. – 2010. – №5. – С. 11–14.
202. Пат. 56683 Україна МКВ С07С31/04, С07С31/00. Фотохімічний спосіб отримання метанола з вуглеводневої сировини у присутності пари нітратної кислоти / О. Б. Целіщев, І. І. Захаров, М. Г. Лорія [та ін.]; Заявл. 21. 06. 10; Опубл. 25.01.2011. Бюл. 2.
203. Детектирование ОН радикалов в процессе гидродинамической кавитации и в сонореакторе люминисцентными методами / Д. Г. Асеев, Р. М. Кенжин, В. О. Стояновский [и др.] // Тезисы XXIII симпозиума «Современная химическая физика» 23 сентября–04 октября 2011 г. – Туапсе (Россия): Из-во МГУ. – 2011. – С.81–83.
204. Абрамович Г. Н. Прикладная газовая динамика / Г. Н. Абрамович. – М. : Наука. – 1991 г. – 600 с.
205. Пат 104811 Україна F15D 1/00 Гідродинамічний кавітаційний реактор / В. О. Носач, М. В. Кошовець, О. Б. Целіщев [та ін.]; Заявл. 25.06.10; Опубл. 25.02.11. Бюл.4.
206. Пат. 104812 Україна С07С31/00 Спосіб отримання метанола та інших кисневмісних спиртів / О. Б. Целіщев, М. В. Кошовець, В. О. Носач [та ін.]; Заявл.

- 25.06.10; опубл. 25.02.11. Бюл. 4.
207. Патент 17630 Україна МКВ С07С31/00, С07С29/00. Спосіб отримання фенолу нафтолу / Р. В. Мілоцький, О. Б. Целищев, М. Г. Лорія; Заявл. 20. 02. 06; Опубл. 16.10.2006. Бюл. 10.
208. Моторное топливо. Кавитационный способ повышения качества / А.Б.Целищев, И. И.Захаров, М. Г.Лорія [та ін.] // Химическая промышленность Украины. – 2014. – №2. – с. 39–42.
209. Experimental verification of theoretically calculated transition barriers of the reactions in a gaseous selective oxidation of CH₄–O₂–NO₂ / К. Tabata, Y. Teng, Y. Yamaguchi [et al.] // J. Phys. Chem. – Vol. 104. – 2000. – P. 2648–2654.
210. Yan Z. NO_x – catalyzed gas-phase activation of methane: in situ IR and mechanistic studies / Z. Yan, C. Xiao, Y. Kou // Catal. Lett. – 2003. – Vol.85. – P.135–138.
211. Warneck P. Chemistry of the Natural Atmosphere / P. Warneck – N. Y. : Acad. Press. – 1988. – 757 p.
212. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol.98. – P.5648 – 5652.
213. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a function of the electron density. / C. Lee, W. Yang, R. Parr // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol.37. – P.785 – 797.
214. Gaussian 92/DFT – Revision G.2. / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel [et al.] – Pittsburgh: Gaussian Inc. – 1993.
215. Jitariu L. C. Theoretical investigation of the N₂O₅ ↔ NO₂ + NO₃ equilibrium by density functional theory and ab initio calculations / L. C. Jitariu, D. M. Hirst // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2000. – Vol.2. – P.847–852.
216. Захаров И. И. Структура интермедиата НОО–N=N–ООН при активации N₂ перекисью водовода. Квантово-химические расчеты. / И. И. Захаров, М. Г. Лорія, А. Б. Целищев // Журнал структурной химии. – 2013. – Том 54. – №1. – с. 17–24.
217. Boudard M. Hydrogen spillover effects in the reduction of iron oxide / M. Boudard, M. Vannice, J. Benson // Z. Phis. Chem. NF. – 1969. – 64. – P. 171 – 177.

218. Розанов В. В. Спиловер водорода в гетерогенном катализе / В. В. Розанов, О. В. Крылов // Успехи химии. – 1997. – 66. – №2. – С. 117 – 130.
219. Tsukahara H. Gas-Phase Oxidation of Nitric Oxide: Chemical Kinetics and Rate Constant / H. Tsukahara, T. Ishida, M. Mayumi // Nitric Oxide. – 1999. – Vol.3. – P.191 – 198.
220. Технология связанного азота / В. И. Атрощенко, А. М. Алексеев, А. П. Засорин [и др.] – Киев: Вища школа. – 1985. – 327 с.
221. Johnston H. Gas-phase ultraviolet absorption spectrum of nitric acid vapor / H. Johnston, R. Graham // J. Phys. Chem. – 1973. – Vol.77. – P.62 – 63.
- 222 OH kinetics and photochemistry of HNO₃ in the presence of water vapor / S. A. Carl, T. Ingham, G. K. Moortgat, J. N. Crowley // Chem. Phys. Lett. – 2001. – Vol.341. – P.93 – 98.
223. Топчиев А. В. Нитрование углеводородов и других органических соединений / А. В. Топчиев. – М. : АН СССР. – 1956. – 488 с.
224. Титов А. И. Теория нитрования предельных углеводородов и боковых цепей арилпарафинов / А. И. Титов // Успехи химии. – 1952. – Т.21. – С.881 – 913.
225. Boyd T. Nitration of Methane / T. Boyd, H. Hass // Ind. Eng. Chem. – 1942. – Vol.34. – P.300 – 304.
226. Ингольд К. Теоретические основы органической химии / К. Ингольд. – М. : Мир. – 1973. – 1055 с.
227. Partial oxidation of light alkanes by NO_x in the gas phase / K. Otsuka, R. Takahashi, K. Amakawa, I. Yamanaka // Catal. Today. – 1998. – Vol.45. – P.23 – 28.
228. Otsuka K. Oxygenates from Light Alkanes Catalyzed by NO_x in the Gas Phase / K. Otsuka // J. Catal. – 1999. – Vol.185. – P.182–191.
229. Han L. Effect of the Addition of Nitrogen Dioxide on the Gas-Phase Partial Oxidation of Methane with Oxygen under Normal Pressures / L. Han, S. Tsubota, M. Haruta // Chem. Lett. – 1995. – Vol. 24. – P.931–932.
230. Grammaticakis P. Contribution a l'etude de l'absorption dans l'ultraviolet moyen des anilines ortho-substituees. / P. Grammaticakis // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1950. –

Vol.17. – P.158–166.

231. Napier I. The photolysis and pyrolysis of nitromethane and methyl nitrite / I. Napier, R. Norrish // *Proc. Roy. Soc. London A.* – 1967. – Vol.299. – P.317–336.
232. СВЯЗЫВАНИЕ азота в виде его закиси / М. Ф. Нагиев, Т. М. Нагиев, Ф. А. Асланов [и др.] // *ДАН СССР.* – 1973. – Т. 213, № 5. – С. 1096 – 1098.
233. Нагиев Т. М. Сполучені реакції окислення перекисом водню / Т.М.Нагиев // *Успіхи хімії.* – 1985. – Т. 54, № 10. – С. 1654 – 1673.
234. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // *Phys.Rev.* – 1993. – 98. – P. 5648 – 5652.
235. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. / C. Lee, W. Yang, R. Parr // *Phys. Rev.B.* – 1988. – № 37. – P.785 – 789.
236. Photochemical Water Decomposition in the Presence of Nitrogen Dioxide in Troposphere: Density Functional Study with a Symmetrized Kohn-Sham Formalism / B. F.Minaev, I. I. Zakharov, A. B. Tselishev [et al.] // *ChemPhysChem* – 2010. – Vol. 11. – Issue 18. – DOI: 10.1002/cphc.201000440. – P. 4028–4034.
237. Захаров И. И. Исследование структуры высокоэнергетических состояний триоксида азота и димера NO₂: DFT расчеты в рамках симметризованного формализма Кона-Шэма / И. И. Захаров // *Журнал структурной химии.* – 2011. – Т. 52, № 3. – С. 461 – 469.
238. Noodleman L. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers / L. Noodleman // *J. Chem. Phys.* – 1981. – V. 74 – P. 5737–5743.
239. Gaussian 03, Revision B.02 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, Schlegel H. B. et al. – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003. – p. 562.
240. Зв'язування азоту у вигляді його закису / М. Ф. Нагиев, Т. М. Нагиев, Ф. А. Асланов [і ін.] // *ДАНИЙ СРСР.* – 1973. – Т. 213. – № 5. – С. 1096 – 1098.
241. Нагиев Т. М. Сполучені реакції окислення перекисом водню / Т. М. Нагиев // *Успіхи хімії.* – 1985. – Т. 54. – № 10. – С. 1654 – 1673.
242. Bhatia S. C., Hall J. H. // *J. Phys. Chem.* – 1980. – 84, № 24. – P. 3255 – 3259.
243. Захаров И. И. Квантово-химическое свидетельство существования нового

- изомера N_2O_3 – нитрита нитрозония / И. И.Захаров, О. И.Захарова // Журнал структ. химии. – 2009. – 50, № 2. – С. 227 – 234.
244. Smith G. R. Spectroscopy of the thermal oxidation of NO in solid oxygen at cryogenic temperatures / G. R. Smith, W. A. Guillory // J. Molec. Spectroscopy. – 1977. – 68. – P. 223 – 235.
245. Захаров И. И. DFT-расчёты интермедиата и переходного состояния реакции окисления NO кислородом в газовой фазе / И. И. Захаров, Б. Ф. Минаев // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2011. – Т. 47. – № 2. – С. 92–98.
246. Минаев Б. Ф. Расчет анизотропии g-фактора по методу полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием с учетом спин-орбитального взаимодействия / Б. Ф. Минаев // Оптика и спектроскопия. – 1974. – Т. 36. – № 2. – С. 275–279.
247. Xu X. Peroxone chemistry: Formation of H_2O_3 and ring- $(HO_2)(HO_3)$ from O_3/H_2O_2 / X. Xu, R. P. Muller, W. A. Goddard III // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2002. – Vol. 99. – № 6. – P. 3376 – 3381.
248. Новая биотехнология: «прямая» конверсия метана в метанол / А. В. Филончук, Е. Ю. Черноусов, А. Б. Целищев, И. И. Захаров / Тезисы XXII Симпозиума "Современная химическая физика" 24 сентября–5 октября 2010 г. – Туапсе (Россия): Из-во МГУ. – 2010. – С.82–83.
249. Photochemical water decomposition in the troposphere: DFT study with a symmetrized Kohn-Sham formalism / B. F. Minaev, I. I. Zakharov, A. V. Tselishev [et al.] // ChemPhysChem – 2010. – Vol. 11. – P. 4028–4034.
250. Фотохимическое разложение воды в присутствии диоксида азота. DFT расчеты в рамках симметризованного формализма Кона-Шема / И. И. Захаров, Е. Ю. Черноусов, А. Б. Целищев [и др.] // Тезисы XXII Симпозиума "Современная химическая физика" 24 сентября–5 октября 2010 г. – Туапсе (Россия): Из-во МГУ. – 2010. – С.157.
251. Целищев О. Б. Розробка математичної моделі генератора гідроксильних радикалів / О. Б. Целищев // Весник національного технічного університету «ХПІ». – 2010. – №22. – С.80–88.

252. Кінетика процесу генерації гідроксильних радикалів / І. І. Захаров, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія [та ін.] // Весник ВПИ. – 2010. – №6 № 2251. – С. 126–130.
253. Калверт Дж. Фотохимия / Дж. Калверт, Дж. Питтс – М. : Мир, 1968. – 670 с.
254. Еремин Е. Н. Основы химической кинетики: Учебное пособие для университетов и химико-технологических вузов. Изд. 2-е, доп. / Е. Н.Еремин. – М. : Высш. шк. – 1976. – 375 с.
255. Бесков С. Д. Технохимические расчеты / С. Д. Бесков. – М. : Высш. шк. – 1966. – 520 с.
256. Прямая переработка пропан-бутановой фракции в метанол фотоавтокаталитическим методом / М. Г. Лорія, А. В. Филончук, И. И. Захаров [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 3. – С. 15–19.
257. Моторне паливо. Кавітаційний спосіб підвищення якості / О. Б. Целіщев, І. І. Захаров, М. Г. Лорія [та ін.] // Хімічна промисловість України. – 2014. – №2. – с. 39–42
258. Бесков В. С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии. / В. С. Бесков, В. С. Сафронов. – М. : Химия. – 1999. – 492 с.
259. Кутепов А. М. Общая химическая технология / А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Берентгартен. – М. : Академкнига. – 2004. – 528 с.
260. Кнунянц И. Л. Химическая энциклопедия. / [И. Л. Кнунянц и др.] – М. : Советская энциклопедия. – 1988. – Т.1. – 623 с.
261. Эмануэль Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. – М. : Наука. – 1965. – 680 с.
262. 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, O. I. Zakharova [et al.] // ChemPhysChem. – 2010. – Vol. 11. – № 18. – P. 4028–4034.
263. Пат. 81946 Україна МПК С01В 21/40 Спосіб виробництва нітратної кислоти / І. І. Захаров, О. Д. Тюльпінов, О. Б. Целіщев [та ін.]; Заявл. 25.02.13; Опубл. 10.07.2013. Бюл. 13.

264. Новий спосіб виробництва нітратної кислоти – репродукція HNO_3 [Текст] / І. І. Захаров, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія, К. О. Тюльпінов // Хімічна промисловість України. – 2013. – № 2. – С. 47–50.
265. Новое поколение фотоприемников ультрафиолетового излучения / К. В. Колежук, В. Н. Комащенко, Г. И. Шереметова [и др.] // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2003. – № 3. – С. 51 – 52.
266. Стенцель Й. І. Ідентифікація та математичне моделювання / Й. І. Стенцель – Луганск: Вид-во Східноукр. нац.ун-ту. – 1995. – 247 с.
267. Математичне моделювання технологічних об'єктів: Підручник. / О. Б. Целіщев, П. Й. Єлісеєв, М. Г. Лорія, І. І. Захаров – Луганск: Вид-во Східноукр. нац.ун-ту. – 2011. – 421 с.
268. Энергетический потенциал шахтного метана в Украине [Электронный ресурс] // ЭСКО: электронный журнал энергосервисной компании «Экологические системы». – Электронные данные. – [Одесса : Одесский. гос. политехнический ун-т, 2006]. – № 1. – Режим доступа: http://journal.esco.co.ua/2006_1/art37.htm (дата обращения 20.11.2016 р.). – Энергетический потенциал шахтного метана в Украине.
269. Synthesis of methanol from methane in cavitation field / O. Tselishchev, A. Ijagbuji, M. Loria, V. Nosach // CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY. – 2018. – Vol. 12. – №1. P. 69–73.
270. Transformation of n-alkanes of gasoline into components of motor fuels in cavitation field / O. B. Tselishchev, M. H. Loria, S. V. Boichenko [and al.] // TEKA. COMMISSION OF MOTORIZATION AND ENERGETICS IN AGRICULTURE – 2017. – Vol. – 17. – № 2. – P. 25–30.
271. 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.
272. Autocatalytic Photo-Oxidation Process of C3 – C4 Fraction to Methanol / M. G. Loria, A. A. Ijagbuji, A. B. Tselishev, I. I. Zakharov // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 660. – P. 51–56.

273. Фотоавтокаталітичне окислення пропан-бутанової фракції в метанол / М. Г. Лорія, І. І. Захаров, О. Б. Целіщев [та ін.] // ВНТУ III з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology-2011). – 21–24 вересня 2011. Збірник наукових статей. – 2011. – Т. 2. – С. 348–350.
274. Пряме перетворення пропан-бутанового газу в метанол / М. Г. Лорія, І. І. Захаров, О. Б. Целіщев [та ін.] // International Scientific Journal Acta Universitatis Pontica Euxinus Special number Дніпропетровськ-Варна. – 2011. – Т. 3. – С. 103–105.
275. Tselishev A. V. Cavitation reactor installation for processing hydrocarbon / A. V. Tselishev, M. G. Loriya, A. A. Ijagbuji // Тека. Commission of motorization and energetics in agriculture. – 2016. – Vol. 16. – No. 2. – P.37–42.
276. Пат. Україна 104811 F15D 1/00 Гідродинамічний кавітаційний реактор / В. О. Носач, М. В. Кошовець, О. Б. Целіщев [та ін.]; Заявл. 25. 06. 10; Опубл. 25.02.2011. Бюл. 4.
277. ДСТУ 7687:2015 Бензини автомобільні Євро. Технічні умови.
278. Установка для оптимізації параметрів фотоавтокаталітичного процесу прямої конверсії метану в метанол / А. В. Філончук, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія, І. І. Захаров // Вісник СНУ ім. В. Даля. -2010. – № 7 (154), Ч.2. – С. 80–85.
279. Целіщев Олексій Дослідження кавітаційної обробки моторних палив / Олексій Целіщев, Марина 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.
280. Целіщев Олексій Прямий синтез метанолу в кавітаційному полі / Олексій Целіщев, Марина 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.
281. Целіщев О. Б. Аналіз енергетичних та економічних показників процесу прямої конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах / О. Б. Целіщев // Вісник

- Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. – 2011. – №11. – С. 90–94.
282. Lomborg B. The Skeptical Environmentalist. Measuring the Real State of the World / B. Lomborg. – Cambridge University press: Cambridge. – 2001.
283. Olah G. A. Carbocations and Their Role in Chemistry / G. A. Olah // *Angewandte Chemie Int. Ed.* – 1995. – vol. 34. – p. 1393.
284. Милоцкий В. В. Методика оценки распределения интенсивности УФ- излучения / В. В. Милоцкий, М. Г. Лория, А. Б. Целищев // *Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології.* – 2006. – №2(12). – С. 243–246.
285. Целищев А. Б. Методика определения коэффициента поглощения УФ- излучения / А. Б. Целищев, М. Г. Лория, В. В. Милоцкий // *Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології.* – №1 (13). – 2007. – С.181–184.
286. ГОСТ № 15177-70
287. Целищев О. Б. Визначення розподілу енергії ультрафіолетового випромінювання в спектральному діапазоні 200 – 400 нм / О. Б. Целищев, В. В. Милоцкий, М. Г. Лория / *Применение лазеров в медицине и биологии: Материалы XXV Международной научно-практической конференции, 24 – 28 мая 2006 г. тез. док.* – Луцк. – 2006. – С. 131 – 132.
288. 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.
289. Исследование механизма реакций фотоавтокаталитического 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.* – м. Сєвєродонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Частина II – С. 65–68.
290. 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, Interna-

- tional Scientific Journal Acta Universitatis Pontica Euxinus Special number. – 2010. – Vol. 3. – P. 226–230.
291. Дослідження механізму реакцій окислення 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. – м. Рубіжне. – 2010. – С. 70 – 72.
292. Квантово-химическое исследование механизма фотоавтокаталитического процесса окисления метана в метанол / А. Б. Целищев, И. И. Захаров, О. И. Захарова, М. Г. Лория / Тези доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технології і сталий розвиток» 12 – 15 травня 2010 р. – м. Київ. – 2010. – С. 30–32.
293. 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. – м. Туапсе. – с.56.
294. Лорія М. Г. Фотоавтокаталітичне окиснення пропан-бутанової фракції в метанол / М. Г. Лорія, І. І. Захаров, О. Б. Целищев [та ін.] // ВНТУ III з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology-2011). – 21-24 вересня 2011. Збірник наукових статей. – 2011. – Т. 2. – С. 348–350.
295. Исследование фотоавтокаталитического процесса окисления пропан-бутановой фракции в метанол: лабораторная установка / А. В. Филончук, А. Б. Целищев, М. Г. Лория, И. И. Захаров / Матеріали XIV Всеукраїнської науково-практичної конференції «Технологія 2011» 22 – 23 квітня 2011 р. – м. Северодонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Частина I. – С. 90–91.
296. Захаров І. І. Пряме 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.
297. 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. – м. Сєвєродонецьк. – 2011. – 120–122.
298. 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. – м. Сєвєродонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Частина I. – С. 53–54.
299. Квантово-химическое моделирование активации молекулярного азота в присутствии перекиси водорода / И. И. Захаров, М. Г. Лория, А. Б. Целищев, Б. Ф. Минаев / Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах стало-го розвитку: Збірник наукових статей Третьої міжнар. Наук.-практ. Конф. – Київ – Рубіжне: НТУУ «КПІ». – 2012. – С. 21–24.
300. 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.
301. Захаров И. И. Новый способ окисления атмосферного азота / И. И. Захаров, М. Г. Лория, 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.
302. Motor fuel: cavitation method for improving its quality / A. A. Ijagbuji, M. G. Loriya, R. I. Afanasivski, A. B. Tselishev / Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Технологія 2015» 17 – 18 квітня 2015 р. – м. Сєвєродонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Частина I. – С. 46–49.

ДОДАТКИ

Список публікацій здобувача**Розділ монографії**

1. Целіщев Олексій Дослідження кавітаційної обробки моторних палив / Олексій Целіщев, Марина 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. (Особистий внесок – приймав участь у проведенні експерименту, узагальненні результатів та підготовці статті)
2. Целіщев Олексій Прямий синтез метанолу в кавітаційному полі / Олексій Целіщев, Марина 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. (Особистий внесок – приймав участь в створенні установки, проведенні експерименту, узагальненні результатів та в написанні статті).

Статті у фахових виданнях

3. Милоцкий В. В. Методика оценки распределения интенсивности УФ- излучения / В. В. Милоцкий, М. Г. Лория, А. Б. Целищев // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – 2006. – №2(12). – С. 243–246. (Особистий внесок – запропонував методику оцінки розподілення інтенсивності УФ- випромінення, приймав участь у розрахунках та в написанні статті).
4. Целищев А. Б. Методика определения коэффициента поглощения УФ- излучения / А. Б. Целищев, М. Г. Лория, В. В. Милоцкий // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – №1 (13). – 2007. – С.181–184. (Особистий внесок – запропонував методику оцінки визначення коефіцієнта поглинання УФ- випромінення, приймав участь у розрахунках та в написанні статті).
5. Целищев А. Б. Физико-химические основы фотоавтокаталитического процесса

- окислення метана в метанол / А. Б. Целищев, О. И. Захарова, М. Г. Лорія, І. І. Захаров // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – №4. – С. 43–55. (Особистий внесок – приймав участь в розрахунках, в створенні експериментальної установки, в проведенні експерименту, в написанні статті).
6. Целищев О. Б. Розробка математичної моделі генератора гідроксильних радикалів / О. Б. Целищев // Вісник національного технічного університету «ХПІ». – 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, О. І. Захарова, М. Г. Лорія, А. В. Філончук // Весник ВПІ. – 2010. – № 6. – С. 23 – 28. (Особистий внесок – приймав участь у створенні моделей, в розрахунках, в аналізі результатів, в написанні статті).
 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). – Частина 2 – С. 23 – 26. (Особистий внесок – запропонував конструкцію реактора та технологічну схему, приймав участь у написанні статті).
 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). – Частина 2. – С. 80 – 85. (Особистий внесок – запропонував конструкцію реактора, приймав участь у розрахунках, в написанні статі).

13. Целіщев О. Б. Аналіз енергетичних та економічних показників процесу прямої конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах / О. Б. Целіщев // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. – 2011. – № 11. – С. 90 – 94.
14. Целіщев О. Б. Отримання гідроксильного радикала в «м'яких» умовах / О. Б. Целіщев // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 2. – С. 35 – 38.
15. Прямая переработка пропан-бутановой фракции в метанол фотоавтокаталитическим методом / М. Г. Лорія, А. В. Філончук, І. І. Захаров, О. Б. Целіщев, Є. Ю. Черноусов // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 3. – С. 15 – 19. (Особистий внесок – аналітичний огляд, прийняв участь в розробці механізмів процесу, в створенні лабораторної установки, в написанні статті).
16. Целищев А. Б. Анализ физико-химических методов получения гидроксильного радикала / А. Б. Целищев, М. Г. Лория, И. И. Захаров // Весник ХПИ. – 2011. – № 65. – С. 111 – 124. (Особистий внесок – аналітичний огляд і систематизація методів, прийняв участь в формуванні висновків та в написанні статті).
17. Анализ способов активации метана в «мягких» условиях / А. Б. Целищев, И. И. Захаров, М. Г. Лория, А. А. Іджагбуджи // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 2. – С. 39 – 44. (Особистий внесок – аналітичний огляд і систематизація способів, прийняв участь в формуванні висновків та в написанні статті).
18. Новый способ производства нитратной кислоты – репродукция HNO_3 / І. І. Захаров, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія, К. О. Тюльпінов // Хімічна промисловість України. – 2013. – №2 (115). – С. 47 – 50. (Особистий внесок – прийняв участь в розрахунках, в створенні конструкції реактора, в проведенні експерименту, в написанні статті).
19. Розробка системи моніторингу для лабораторної установки фотоавтокаталітичної конверсії метану в метанол / Д. Д. Шаповалов, М. І. Усов, М. Г. Лорія, О. Б. Целіщев // Вісник Східноукраїнського національного університету імені

- Володимира Даля. – 2014. – №10 (217). – С. 147 – 151. (Особистий внесок – розробив установку, провів аналіз лабораторної установки як об'єкту контролю, прийняв участь в розробці системи контролю, в написанні статті).
20. Моторные топлива. Кавитационный способ повышения их качества / А. Б. Целищев, И. И. Захаров, М. Г. Лория, П. И. Елисеев, В. А. Носач, А. А. Иджагбуди // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 2(121). – С. 39 – 42. (Особистий внесок – аналітичний огляд, розробка реактора і лабораторної установки, прийняв участь у написанні статті).
21. Разработка и исследование способа переработки пропан-бутанового газа в метанол / А. Б. Целищев, М. Г. Лория, П. И. Елисеев, В. А. Носач, А. А. Иджагбуди, Р. Н. Федотов // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – №6/6 (78). – С. 48 – 52. (Особистий внесок – прийняв участь у розробці способу, у розрахунках, в написанні статті).
22. Целищев О. Б. Дослідження кавітаційного способу перетворення моторних палив / О. Б. Целищев, М. Г. Лорія, В. О. Носач // Технологический аудит и резервы производства. – 2016. – №4/4(30). – С. 26 – 32. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці експериментальної установки, плануванні та проведенні експерименту, обробці та систематизації експериментальних даних, в написанні статті).

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 Структурная химия. – 2009. – Т. 50. – № 5. – С. 843 – 851. (Особистий внесок – прийняв участь в розрахунках, в написанні статті).
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, А. В. Tselishev, А. V. Filonchuk, А. V. Shevchenko // ChemPhysChem. – 2010. – Vol. 11. – Issue 18, DOI: 10.1002/cphc.201000440. –

- Р. 4028 – 4034. (Особистий внесок – прийняв участь в розрахунках, в формуванні висновків, в написанні статті).
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. (Особистий внесок – прийняв участь в розрахунках, в написанні статті).
26. Ecologically Pure Technology for the Direct Oxidation of Molecular Nitrogen to Nitric Acid / I. I. Zakharov, A. A. Ijagbuji, A. B. Tselishev, M. G. Loriya, V. V. Volrov, R. N. Fedotov, K. A. Tyulpinov // Nova Science Publishers, Inc. Advances in Quantum System Research. Editor: Zoheir Ezziane. – 2014. – P. 253–271. (Особистий внесок – прийняв участь в розрахунках, в розробці технології, в написанні статті).
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. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці механізму процесу, в розробці експериментальної установки, в розрахунках, в написанні статті).
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. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці методу, в розробці експериментальної установки, в розрахунках, в проведенні експерименту, в написанні статті).
29. The new pathway for methanol synthesis: Generation of methyl radicals from alkanes / I. I. Zakharov, A. A. Ijagbuji, A. B. Tselishev, M. G. Loriya, R. N. Fedotov // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2015. -№ 3. – P. 405 – 412. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці процесу, в розробці експериментальної установки, в розрахунках, в написанні статті).

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. – No. 2. – P.37 – 42. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці конструкції реактора, в розрахунках його параметрів, в написанні статті).
31. Transformation of n-alkanes of gasoline into components of motor fuels in cavitation field / O. B.Tselishchev, M. H. Loriaa, S. V. Boichenko, V. O. Nosach, I. O. Shkilniuk // *TEKA. COMMISSION OF MOTORIZATION AND ENERGETICS IN AGRICULTURE.* – 2017. – Vol. – 17. – № 2. – P. 25 – 30. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці експериментальної установки, в проведенні експерименту, в написанні статті).
32. Synthesis of methanol from methane in cavitation field / O. Tselishchev, A. Ijagbuji, M. Loriaa, V. Nosach // *CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY.* – 2018. – Vol. 12. – №1. – P. 69 – 73. (Особистий внесок – прийняв участь в розробці експериментальної установки, в проведенні експерименту, узагальненні результатів та в формуванні висновків, в написанні статті).

Патенти

33. Пат. 59190А Україна МКВ С07С31/02, С07С31/04, С07С29/48. Спосіб отримання метанолу та інших аліфатичних спиртів / Д. М. Головка, В. В. Єрмоленко, В. В. Мілоцький, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія. – Заявл. 10.07.03; Опубл. 15.08.2003. Бюл. 8. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
34. Пат. 4102 Україна МКВ В01J12/00, С07С5/02, С07С6/00. Установа для переробки вуглеводневої сировини / В. В. Мілоцький, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія, Д. М. Головка, М. В. Кошовець, М. І. Азаров, В. В. Єрмоленко – Заявл. 30.12.03; Опубл. 17.01.2005. Бюл. 1. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці установки, в написанні патенту).

35. Пат. РФ на изобретение № 2265585 МКВ В01J12/00, С07С5/02, С07С6/00. Способ получения метанола и других алифатических спиртов / Д. Н. Головкин, В. В. Милоцкий, В. В. Ермоленко, М. Г. Лория, А. Б. Целищев. – Заявл. 10.07.03; Оpubл. 10.12.2005. Бюл. 34. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
36. Пат. 17630 Україна МКВ С07С31/00, С07С29/00. Спосіб отримання фенолу та нафтолу / О. Б. Целищев, Р. В. Мілоцький, М. Г. Лорія, А. Й. Яворський. – Заявл. 20.02.06; Оpubл. 16.10.2006. Бюл. 10. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
37. Пат. 56683 Україна МКВ С07С31/04, С07С31/00. Фотохімічний спосіб отримання метанола з вуглеводневої сировини у присутності пари нітратної кислоти / О. Б. Целищев, І. І. Захаров, М. Г. Лорія, М. В. Кошовець, А. В. Філончук, О. І. Захарова. – Заявл. 21.06.10; Оpubл. 25.01.2011. Бюл. 2. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
38. Пат. 104811 Україна F15D 1/00 Гідродинамічний кавітаційний реактор / В. О. Носач, М. В. Кошовець, О. Б. Целищев, С. О. Голосов, Б. Г. Коляка, М. Г. Лорія, М. І. Азаров, С. П. Вшивцев, П. Й. Єлісеєв. – Заявл. 25. 06. 10; Оpubл. 25.02.2011. Бюл. 4. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці конструкції реактора, в написанні патенту).
39. Пат. 104812 Україна С07С31/00 Спосіб отримання метанола та інших кисеньвмісних сполук / О. Б. Целищев, М. В. Кошовець, В. О. Носач, С. О. Голосов, М. Г. Лорія, М. І. Азаров, П. Й. Єлісеєв. – Заявл. 25. 06. 10; Оpubл. 25.02.2011. Бюл. 4. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
40. Пат.81946 Україна МКВ С01В 21/40 (2006.01) Спосіб виробництва нітратної кислоти / І. І. Захаров, О. Д. Тюльпінов, О. Б. Целищев, М. Г. Лорія, Т. П. Ліщішина, Р. М. Федотов, К. О. Тюльпінов – Заявл. 25. 02. 13; Оpubл. 10.07.2013. Бюл. 13. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).

41. Пат. 93478 Україна МКВ С07С29/50. Спосіб одержання метанолу / О. Д. Тюльпінов, А. А. Іджагбуджі, Д. О. Тюльпінов, Р. М. Федотов, М. Г. Лорія, О. Б. Целіщев. – Заявл. 23. 12. 13; Опубл. 10.10.2014. Бюл. 19. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці способу, в написанні патенту).
42. Пат. 105427 Україна С10G2/00 Установа для переробки вуглеводневої сировини / О. Б. Целіщев, М. В. Кошовець, В. О. Носач, С. О. Голосов, М. Г. Лорія, М. І. Азаров, П. Й. Єлісеєв. – Заявл. 25.06.2015; Опубл. 25.03.2016. Бюл. 6. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці установки, в написанні патенту).
43. Пат. 121413 Україна МКВ С01В21/38. Установа для отримання азотної кислоти / В. О. Пономарьов, М. В. Кошовець, В. О. Носач, О. Б. Целіщев, С. О. Голосов, О. Я. Лобойко. – Заявл. 03. 05. 17; Опубл. 11.12.2017. Бюл. 23. (Особистий внесок – прийняв участь в патентному пошуку, в розробці установки, в написанні патенту).

Матеріали і тези доповідей на науково-практичних конференціях

44. Целіщев О. Б. Визначення розподілу енергії ультрафіолетового випромінювання в спектральному діапазоні 200 – 400 нм / О. Б. Целіщев, 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. – Луцк. – 2006. – С. 131 – 132.
45. 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 фотоавтокаталитического 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. – м. Сєвєродонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Частина II – С. 65-68.

47. Энергосберегающая технология получения метанола / И. И. Захаров, А. Б. Целищев, О. И. Захарова, М. Г. Лорія / 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 реакцій окислення метану в метанол фотоавтокаталітичним методом / А. В. Філончук, І. І. Захаров, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія / Матеріали I Української конференції «Реакції окиснення. Наука і технології» 6 – 8 вересня 2010 р. – м. Рубіжне. – 2010. – С. 70 – 72.
49. Квантово-химическое исследование механизма фотоавтокаталитического процесса окисления метана в метанол / А. Б. Целищев, И. И. Захаров, О. И. Захарова, М. Г. Лорія / Тези доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технології і сталий розвиток» 12 – 15 травня 2010 р. – м. 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. – м. Туапсе. – с.56.
51. Фотоавтокаталітичне окиснення пропан-бутанової фракції в метанол / М. Г. Лорія, І. І. Захаров, О. Б. Целіщев, Є. Ю. Черноусов, А. В. Філончук // ВНТУ III 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. – м. Северодонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Частина I. – С. 90–91.
53. Захаров І. І. Пряме перетворення пропан-бутанового газу в метанол / І. І. Захаров, М. Г. Лорія, О. Б. Целіщев / 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 Є. Ю. Новітня технологія одержання метанолу / Є. 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. – м. Сєвєродонецьк. – 2011. – 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. – м. Сєвєродонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Частина I. – С. 53–54.
56. Квантово-химическое моделирование активации молекулярного азота в присутствии перекиси водорода / И. И. Захаров, М. Г. Лория, А. Б. Целищев, Б. Ф. Минаев / Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку: Збірник наукових статей Третьої 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 И. И. Новый способ окисления атмосферного азота / И. И. 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 / A. A. Ijagbuji, M. G. Loriya, R. I. Afanasivski, A. B. Tselishev / Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Технологія 2015» 17 – 18 квітня 2015 р. – м. Сєвєродонецьк: Вид-во СНУ ім. В.Даля. – Частина I. – С. 46–49.



УКРАЇНА

(19) (UA)

(11) 59190 A

(51) 7 C07C31/02,
C07C31/04,
C07C29/48МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І
НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

Деклараційний патент на винахід

видано відповідно до Закону України
"Про охорону прав на винаходи і корисні моделі"

Голова Державного Департаменту
інтелектуальної власності



(21) 2003076456
(22) 10.07.2003
(24) 15.08.2003
(46) 15.08.2003. Бюл. № 8

(72) Головка Дмитро Миколайович, Мілоцький Вадим Вадимович, Ермоленко Володимир Васильович, Лорія Марина Геннадіївна, Целіщев Олексій Борисович
(73) Головка Дмитро Миколайович, Мілоцький Вадим Вадимович, Ермоленко Володимир Васильович

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ МЕТАНОЛУ ТА ІНШИХ АЛІФАТИЧНИХ СПИРТІВ



УКРАЇНА

(19) (UA)

(11) 4102

(51) 7 B01J12/00,
C07C5/02,
C07C6/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І
НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

Деклараційний патент на корисну модель

видано відповідно до Закону України
"Про охорону прав на винаходи і корисні моделі"

Голова Державного департаменту
інтелектуальної власності



М. Паладій

(21) 20031213131

(22) 30.12.2003

(24) 17.01.2005

(46) 17.01.2005. Бюл.№ 1

(72) Мілоцький Вадим Вадимович, Целіщев Олексій Борисович, Лорія Марина
Генадійвна, Головка Дмитро Миколайович, Кошовець Микола Володимирович,
Азаров Микола Іванович, Єрмоленко Володимир Васильович

(73) Мілоцький Вадим Вадимович, Целіщев Олексій Борисович, Лорія Марина
Генадійвна, Головка Дмитро Миколайович, Кошовець Микола Володимирович,
Азаров Микола Іванович, Єрмоленко Володимир Васильович

(54) УСТАНОВКА ДЛЯ ПЕРЕРОБКИ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2265585

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА И ДРУГИХ
АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ**

Патентообладатель(ли): *Головко Дмитрий Николаевич (UA),
Милоцкий Вадим Вадимович (UA), Ермоленко Владимир
Васильевич (UA), Кошовец Николай Владимирович (UA),
Азаров Николай Иванович (UA)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2003134236

Приоритет изобретения 10 июля 2003 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации 10 декабря 2005 г.

Срок действия патента истекает 25 ноября 2023 г.

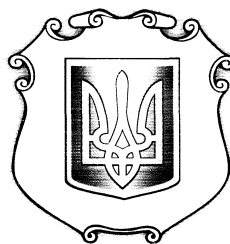


*Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам*

Б.П. Симонов

УКРАЇНА

UKRAINE



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 17630

СПОСІБ ОТРИМАННЯ ФЕНОЛУ, НАФТОЛУ ТА ІНШИХ
АРОМАТИЧНИХ СПИРТІВ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 16 жовтня 2006 р.

Голова Державного департаменту
інтелектуальної власності

М.В. Паладій



УКРАЇНА

UKRAINE



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 56683

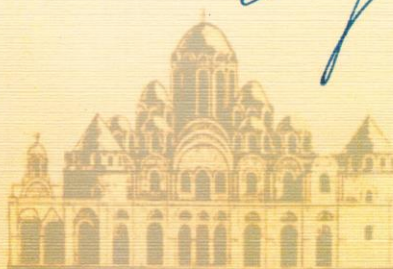
**ФОТОХІМІЧНИЙ СПОСІБ ОТРИМАННЯ МЕТАНОЛУ З
ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ У ПРИСУТНОСТІ ПАРИ
НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ**

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі **25.01.2011.**

Голова Державного департаменту
інтелектуальної власності

М.В. Паладій







УКРАЇНА



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 104812

СПОСІБ ОТРИМАННЯ МЕТАНОЛУ ТА ІНШИХ
КИСНЕВМІСНИХ СПОЛУК

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 25.02.2016.

В.о. Голови Державної служби
інтелектуальної власності України

А.А.Малиш



УКРАЇНА



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 81946

СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі **10.07.2013.**

Голова Державної служби
інтелектуальної власності України

М.В. Ковнія



УКРАЇНА



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

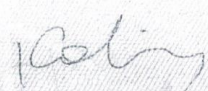
№ 93478

СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МЕТАНОЛУ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 10.10.2014.

Голова Державної служби
інтелектуальної власності України

 М.В. Ковіня







УКРАЇНА



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 121413

УСТАНОВКА ДЛЯ ОТРИМАННЯ
АЗОТНОЇ КИСЛОТИ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 11.12.2017.

Заступник міністра економічного розвитку і торгівлі України

М.І.Тітарчук





**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ**

пр. Центральний, 59А, м. Северодонецьк, Луганська обл., 93406
тел./факс: (06452) 4-03-42 <http://www.snu.edu.ua/>, e-mail: uni.snu.edu@gmail.com,
код ЄДРПОУ 02070714

До спеціалізованої Вченої ради
Д 26.062.09 по захисту дисертацій на
здобуття наукового ступеня доктора
(кандидата) технічних наук у
Національному авіаційному
університеті Міністерства освіти і
науки України

ДОВІДКА

про використання результатів дисертаційної роботи Целіщева Олексія Борисовича
на тему «Наукові основи способів перетворення n-алканів у високооктанові
компоненти для моторних палив»

Основні положення дисертаційної роботи Целіщева О.Б. використовуються у навчальному процесі підготовки бакалаврів та магістрів кафедри хімічної інженерії і екології факультету інженерії Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля за спеціальністю 161 - хімічні технології та інженерія при викладанні дисциплін: «Основи технології переробки горючих копалин», «Перспективні технології та устаткування виробництв переробки горючих копалин».

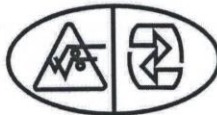
Використання у навчальному процесі результатів дисертаційної роботи Целіщева О.Б. дало змогу підвищити якість викладання вказаних дисциплін та підвищити якість підготовки фахівців із вказаних спеціальностей.

Декан факультету інженерії



С.О. Кудрявцев

Товариство з обмеженою
відповідальністю
«Науково- проектний
інститут хімічних технологій
«ХІМТЕХНОЛОГІЯ»
пр-т Центральний, 71
м. Северодонецьк Луганської обл.
Україна, 93400



Общество с ограниченной
ответственностью
«Научно-проектный
институт химических технологий
«ХИМТЕХНОЛОГИЯ»
пр-т Центральный, 71
г. Северодонецк Луганской обл.
Украина, 93400

Тел.: (06452) 2-77-21 факс: (0645) 705-100 E-mail: office@khimtekh.lg.ua

18.09.2018р, № 564/73

На № _____ від _____

Акт

використання результатів наукових досліджень при виконанні технічного проекту дослідно-промислової установки по фото-автокаталітичній конверсії алканів $C_1 - C_4$ в метанол

Спеціалістами ТОВ «Хімтехнологія» вперше розроблений технічний проект експериментальної установки фото-автокаталітичній конверсії алканів $C_1 - C_4$ в метанол, а також розроблено робочу документацію на реактор фото-автокаталітичній конверсії. Проект виконаний на базі вихідних даних до проектування, які були підготовлені міжкафедральною науковою лабораторією Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. В якості вихідних даних були взяті результати науково-дослідної роботи наступних наукових співробітників університету:

Целіщев О.Б. – к.т.н., доц. каф. КІСУ;
Лорія М.Г. – к.т.н., доц. каф. ЕА;
Слісєєв П.Й. – к.т.н., доц. каф. ОХП;
Носач В.О. – к.т.н., доц. каф. ОХП.

Вихідні дані та творчі дискусії з авторами технології забезпечили створення оптимальної конструкції головного агрегату установки. Загальна продуктивність установки фото-автокаталітичній конверсії алканів в метанол може сягати 2000 кг метанолу на добу.

Розроблена проектно-конструкторська документація є достатньою для початку будівництва.

Генеральний директор



Д.О.Куліков.

