

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

ФІЛІПС
Тобенна Чімдіаді

УДК 66.091.2: 66.097



**ПЕРСПЕКТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ
ІЗОПРОПІЛОВОГО СПИРТУ В УМОВАХ
АЕРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛІЗУ**

05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Автореферат
*дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук*

Севєродонецьк – 2021

Дисертацією є рукопис

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

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент,
Кудрявцев Сергій Олександрович,
Східноукраїнський національний університет імені
Володимира Даля, декан факультету інженерії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор,
Мельник Степан Романович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
професор кафедри технології органічних продуктів

кандидат хімічних наук, доцент
Халявка Тетяна Олександрівна,
Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН
України, старший науковий співробітник відділу
окислювальних гетерогенно-каталітичних процесів

Захист відбудеться «13» травня 2021 р. о 13 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 29.051.08 у Східноукраїнському Національному університеті імені Володимира Даля (93400, м. Северодонецьк, просп. Центральний, 59а, ауд. 227).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля (93400, м. Северодонецьк, вул. Донецька, 43)

Автореферат розісланий «13» квітня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
К 29.051.08, к.т.н., доц.



Кравченко І.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розробка технологій виробництва ефективних та екологічних присадок до палив на основі кисневмісних сполук є актуальним завданням для науки і промисловості в контексті постійного підвищення вимог до якості бензинів. Процеси міжмолекулярної дегідратації спиртів служать для виробництва етерів – високооктанових присадок до моторних палив і є перспективними для розроблення та промислового впровадження.

В світовій промисловості найбільш ефективно налагоджене виробництво метанолу, етанолу та ізопропанолу, і саме ці спирти є доступними в якості сировини для багатотоннажних процесів хімічної технології. Метанол і етанол уже застосовуються у багатьох популярних і комерційно привабливих виробництвах, і їх залучення до нових процесів вимагатиме додаткових логістичних зусиль. Натомість ізопропіловий спирт (ІПС) найближчими роками кількісно зростатиме на ринку й буде доступний як сировина, оскільки він в основному виробляється з пропілену, а використання пропілену на виробництво іншого популярного продукту – поліпропілену – скорочуватиметься через світову тенденцію до зменшення споживання пластиків.

У дисертації розглядаються процеси міжмолекулярної дегідратації ІПС та його глибокого окиснення в каталітичному генераторі тепла (КГТ) для енергозабезпечення роботи всієї технологічної схеми методом, відомим як «аерозольний нанокаталіз» (AnC), автором якого є д.т.н., проф., Заслужений діяч науки і техніки України Глікін М.А. Базові положення AnC – застосування каталізатора у вигляді аерозолу твердих частинок з початковим розміром до 200 мкм і робочим розміром 8-100 нм та з концентрацією від 0,1 до 10 г/м³ реактора, а також – постійна механохімічна активація (МХА) *in situ* поверхні частинок каталізатора. Реалізація на основі методу AnC технологічної схеми, що використовує МХА каталізатора в віброзрідженому шарі каталітичної системи (AnCVB – aerosol nanocatalysis in the vibrating bed), в перспективі дозволить зменшити витрати на каталізатор, підвищити його активність та питому продуктивність. Активований каталізатор здатен до високої активності за менших на 100-200К температур, тому реалізація процесів переробки ІПС за технологією AnCVB дозволить зменшити енерговитрати при промисловому виробництві ДІПЕ.

Отримані результати розширюють можливості застосування методу AnC на процеси міжмолекулярної дегідратації спиртів, а застосування технології AnCVB до процесів міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДІПЕ та каталітичного окиснення ІПС в КГТ дозволяє передбачити створення ефективної промислової технології переробки ІПС на високооктанові присадки до палив.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота є одним з наукових напрямків кафедри хімічної інженерії та екології Східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля

«Розробка каталітичних систем, енерго- та ресурсозберігаючих технологій органічного синтезу, нафтопереробки та спалювання паливних газів» (№ держ. реєстрації 0117U000563).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – розробка раціональної технологічної схеми переробки ІПС в ДІПЕ через процес міжмолекулярної дегідратації зі стадією окиснення ІПС в каталітичному генераторі тепла методом аерозольного нанокаталізу.

Завдання дослідження:

- модернізація лабораторної установки аерозольного нанокаталізу у віброзрізному шарі для процесів міжмолекулярної дегідратації спиртів та їх глибокого окиснення;
- термодинамічний аналіз процесу міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДІПЕ;
- вивчення впливу кислотності цеоліту NaX на його каталітичні властивості для процесу міжмолекулярної дегідратації в умовах безперервної МХА;
- вивчення впливу частоти коливань каталітичної системи на швидкість та селективність процесу міжмолекулярної дегідратації ізопропілового спирту в діізопропіловий етер;
- дослідження впливу температури та інтенсивності механохімічної активації на швидкість та селективність глибокого каталітичного окиснення ізопропілового спирту;
- розробка принципової технологічної схеми процесу переробки ІПС в ДІПЕ зі стадією глибокого окиснення ІПС в КГТ для енергозабезпечення всього виробництва за технологією AnCVB.

Об'єкт дослідження – метод та технологія аерозольного нанокаталізу у віброзрізному шарі каталітичної системи.

Предмет дослідження – процеси міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДІПЕ і глибокого каталітичного окиснення ІПС в КГТ.

Методи дослідження: експериментальні дослідження на оригінальній лабораторній установці аерозольного нанокаталізу; хімічні (визначення ефірного числа, титрування), фізико-хімічні (розгонка, ваговий аналіз) та хроматографічні методи аналізу.

Наукова новизна одержаних результатів. Робота розширює можливості ефективного застосування методу AnC на процеси міжмолекулярної дегідратації спиртів та дозволяє створити раціональну хімічну технологію переробки ІПС в ДІПЕ зі стадією енергозабезпечення процесу через глибоке каталітичне окиснення ІПС в КГТ, реалізовану методом AnCVB, для виробництва високооктанових присадок до палив.

Вперше встановлено, що:

- підкислення цеоліту NaX нітратом амонію приводить до пришвидшення реакцій перетворення ІПС в ДІПЕ в інтервалі температур 180-240°C за досліджених інтенсивностей МХА 1,4 і 2,0 Гц і концентрації каталізатора 2,5 г/м³ реактора, що відбувається через збільшення активних

центрів каталізу внаслідок механічної та хімічної активації поверхні з оптимальною інтенсивністю;

- для процесу міжмолекулярної дегідратації аерозольним нанокаталізом існує оптимальний температурний діапазон (180-220°C), в якому спостерігається максимальна селективність перетворення ІПС в ДІПЕ в умовах технології AnCVB, що пов'язано з високою керованістю активованої поверхні катализатора через вплив фізико-хімічних чинників в порівнянні з традиційним гетерогенним каталізом;

- вивчення процесу глибокого каталітичного окиснення ІПС в КГТ для енергозабезпечення технології виробництва ДІПЕ з ІПС показало, що зростання температури окиснення від 400 до 550°C приводить до зменшення селективності реакцій утворення CO₂ від 100% до 87% при інтенсивності МХА 3,0 Гц, концентрації катализатора Fe₂O₃ 5 г/м³ реактора, що пов'язано з високою каталітичною активністю в умовах оптимальної МХА, що приводить до зменшення температури, необхідної для ефективного перебігу хімічних перетворень;

- математична залежність ефективної швидкості реакцій міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДІПЕ та глибокого окиснення ІПС від інтенсивності МХА має хвилеподібний характер із тенденцією до повторювання максимумів та мінімумів через певні інтервали, що пов'язано зі створенням оптимальної концентрації активованих частинок аерозолу катализатора за раціонального поєднання таких параметрів, як температура процесу, частота МХА, концентрація та фізико-хімічні властивості катализатора, і це дає додаткову можливість керування процесом через зміну інтенсивності МХА.

Практичне значення одержаних результатів.

- Показана можливість створення ефективної технології переробки ІПС в ДІПЕ з енергозабезпеченням процесу через стадію глибокого каталітичного окиснення ІПС в КГТ методом аерозольного нанокаталізу із застосуванням МХА каталітичної системи у віброреакторі;

- оптимальною температурою процесу міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДІПЕ в умовах аерозольного нанокаталізу при частоті коливань 1,4 Гц є 220°C, коли досягається селективність 78,1%, що в 1,17 разів вище, ніж в технології з використанням гетерогенного каталізу;

- рекомендовано підвищення кислотності цеоліту NaX шляхом підкислення його нітратом амонію, що приводить до прискорення реакцій міжмолекулярної дегідратації на даному катализаторі в умовах механохімічної активації;

- висока селективність катализатора міжмолекулярної дегідратації підтримується на постійному рівні безперервною механохімічною активацією, що підтверджено 60 годинами роботи лабораторної установки;

- оптимальними умовами каталітичного окиснення є температура 400°C, частота коливань 3,0 Гц і концентрація катализатора Fe₂O₃ 5 г/м³ реактора, коли досягається 100% селективність перетворення ІПС в CO₂;

- запропоновано технологічну схему, що використовує принципи аерозольного нанокаталізу, для міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДІПЕ та конструкцію каталітичного генератора тепла із застосуванням принципів керованої МХА.

Особистий внесок здобувача. Реалізовані лабораторні експерименти, проведено обробку одержаних результатів, сформульовані основні положення дисертації та висновки. Особистий внесок здобувача в результати, які виносяться на захист, є вирішальним. Усі основні наукові результати опубліковані після консультування з науковим керівником Кудрявцевим С.О., керівником наукової школи аерозольного нанокаталізу Глікінін М.А. та іншими фахівцями з технології аерозольного нанокаталізу, що працюють на кафедрі хімічної інженерії та екології СНУ ім. В. Даля.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації доповідались на міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Технологія» (м. Северодонецьк, 2018-2019 рр.) та на Всеукраїнській науково-практичній конференції «Майбутній науковець» (м. Северодонецьк, 2017-2018 рр.)

Публікації. Результати досліджень опубліковано в 8 статтях у фахових виданнях, у тому числі, 1 стаття в журналі, що входить до бібліографічної та реферативної бази даних Scopus, і тезах доповідей на 4 конференціях (у т.ч. на 2 міжнародних).

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з вступу, основної частини (5 розділів), висновків, списку використаних літературних джерел (159 найменувань), містить 27 рисунків й 42 таблиці. Загальний об'єм дисертації 152 сторінки; об'єм ілюстрацій, таблиць, списку використаних літературних джерел, додатків – 25 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми, визначено мету й задачі дослідження, наведено інформацію про роботу, коротко викладено зміст дисертації, сформульовано наукову новизну і практичне значення роботи.

У першому розділі розглянуто сучасний стан процесів переробки спиртів. Основну увагу приділено міжмолекулярній дегідратації та глибокому каталітичному окисненню. Обґрунтовано перспективність використання саме ІПС як сировини для цих процесів. Наведено основні положення аерозольного нанокаталізу. Проаналізовано вузькі місця існуючих методів переробки спиртів і спрогнозовано очікувані результати при застосуванні AnCVB для реалізації технології міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДІПЕ зі стадією каталітичного окиснення ІПС в КГТ для енергозабезпечення процесу переробки ІПС у високооктанові присадки до палив.

У другому розділі описано методики досліджень: підготовки каталітичної системи, проведення експерименту, аналітичного контролю продуктів реакцій. Лабораторні експерименти з дослідження процесу міжмолекулярної дегідратації ІПС проводили на установці (рис. 1).

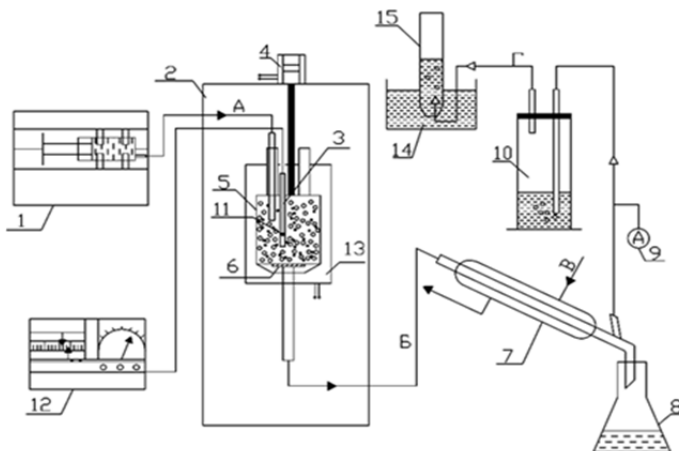


Рис. 1. Принципова схема лабораторної установки для отримання діізопропілового етеру:

- 1 – шприц-дозатор; 2 – термостат; 3 – кишеня термопари; 4 – пристрій для створення вібрації; 5 – реактор; 6 – металевий тканинний фільтр; 7 – конденсатор пари; 8 – приймач рідкої фракції; 9 – точка відбору проб; 10 – барботер; 11 – термопара; 12 – регулятор частоти коливань і температури; 13 – нагрівач реактору; 14 – контейнер для запірної рідини; 15 – газовий ресивер

Каталітична система в реакторі складається з диспергуючого матеріалу (скляні кульки діаметром 0,8-1 мм) і частинок каталізатора. Перед початком експерименту каталізатор повинен бути попередньо адсорбований на поверхні диспергуючого матеріалу. У цьому дослідженні використовували цеоліт NaX (у початковій формі 1,5 мм екструдата). Технологія попередньої підготовки каталізатора: 10 г NaX спочатку прогрівали для видалення вологи і зберігали в готовій для іонного обміну формі. Потім цеоліт обробляли при 200°C з надлишком водного нітрату амонію, який готували шляхом розчинення 10 г нітрату амонію в 100 г дистильованої води і нагрівали до 80°C.

Після цього суспензію фільтрували. Фільтрат мав підвищений вміст Na – 0,4% за вагою. Відфільтрований цеоліт знову обробляли в розчині нітрату амонію і також нагрівали протягом 2 год. Потім проводили фільтрацію і промивання цеоліту 180 г дистильованої води. Вологий осад на фільтрі після промивання сушили при 120°C протягом 4 год і потім прожарювали при 500°C протягом 5 год. Прожарювання дозволило здійснити вивільнення аміаку. Перед використанням термічно оброблені зразки зберігали в герметичних флаконах для запобігання поглинання вологи з атмосфери.

Ізопропанол подається шприц-дозатором (1) у реактор (5), який обігрівається нагрівачем (13). Експерименти проводили при температурі: 140°C, 160°C, 180°C, 200°C, 220°C, 240°C і на частотах 1,4 і 2,0 Гц зі швидкостями потоку рідини 0,1 мл/хв і 0,03 мл/хв. Температуру в зоні

реакції вимірювали термопарою (11) і підтримували регулятором (12). Для утримання каталізатора в реакторі на виході з нього встановлено тканинний металевий фільтр (6). Продукти процесу міжмолекулярної дегідратації представлені двома фракціями. Рідкі продукти реакції проходять через конденсатор з водяним охолодженням (7) і збираються в збірник (8). Газоподібні продукти реакції проходять точку відбору проб (9) і через контрольну ємність (10) направляються в газозбірник (15). Рідку фазу піддавали екстрактивній дистиляції з метою розділення отриманої суміші на окремі компоненти для проведення аналізу.

Склад газоподібних продуктів реакції визначали за допомогою газових хроматографів ЛХМ 8 і Цвет-500. Продукти, отримані в результаті екстрактивної дистиляції, аналізували за допомогою газового хроматографа Кристал-2000 з колонкою 2 м (id, 3 мм) з 8% карбовакс 1540 / хромсорба (W80-100 меш) і детектором полум'яної іонізації (FID) (Delsi ICG 121) MI.

Дослідження з глибокого окиснення ІПС проводили на лабораторній установці з реакторним блоком, зображеним на рис. 2.

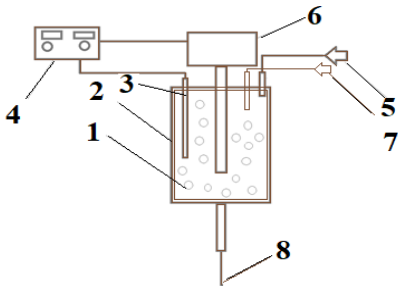


Рис. 2. Схема реакторного блоку лабораторної установки для окиснення (згоряння) ІПС в умовах аерозольного нанокаталізу:

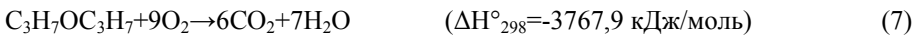
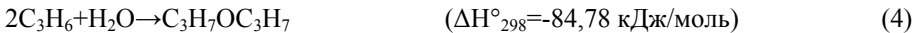
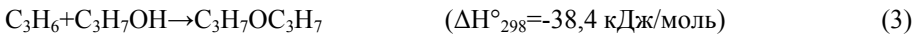
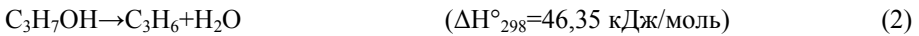
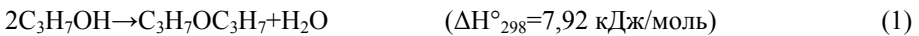
- 1 – реактор з каталітичною системою всередині; 2 – електричний обігрівач;
- 3 – кишень термопари; 4 – блок управління для контролю температури і частоти коливань; 5 – лінія подачі повітря за допомогою компресора; 6 – пристрій магнітної вібрації; 7 – лінія подачі ІПС за допомогою дозатора; 8 – лінія для видалення газів окиснення

Реактор виготовлений з термостійкого матеріалу і має фільтр всередині, який не дозволяє каталізатору випадати із зони реакції. Наявний карман для термопари для контролю температурних коливань. Експерименти проводили на каталізаторі Fe_2O_3 . Використання ІПС як палива для реактора з віброзрідженим шаром планується для промислових установок аерозольного нанокаталізу, метою яких буде каталітичне генерування тепла.

ІПС подається в реактор шприцом ємністю 20 мл за допомогою гвинтового дозатора, який обертається зі швидкістю 0,1 мл/хв, повітря вводиться в реактор через компресор. Швидкість, з якою повітря вводиться в реактор, контролювалася манометром. Частоти коливань каталітичної системи змінювались в ряду: 3; 3,5; 4; 4,5; 5 та 5,5 Гц. Температурні діапазони в цьому дослідженні варіювали в ряду 400°C, 440°C, 480°C, 520°C і 560°C. У кінці кожного експерименту каталітичну систему вивантажували з реактора, і її стан перевіряли візуально на наявність відкладень вуглецю та уламків

диспергуючого матеріалу. Якщо в каталітичній системі міститься кокс, то в тій же лабораторній установці, в якій використовується компресор, здійснюють його випалення. Якщо скляні кульки деформуються під впливом високої температури, то диспергуючий матеріал замінюється новим, і подальші експерименти проводять при більш низькій температурі. При відсутності змін у каталітичній системі її використовують у наступних експериментах.

Третій розділ присвячений розгляду процесу міжмолекулярної дегідратації ПС в ДПЕ з використанням аерозольного нанокаталізу. Нижче наведені основні та побічні реакції. Основний продукт (ДПЕ) може утворюватися за слабоендотермічною реакцією (1). Побічними реакціями, які перешкоджають утворенню ДПЕ, є реакції глибокого окиснення (5-7). За реакціями (2-4) ДПЕ утворюється через проміжний продукт – пропілен.



На рис. 3 представлені залежності констант рівноваги реакцій від температури.

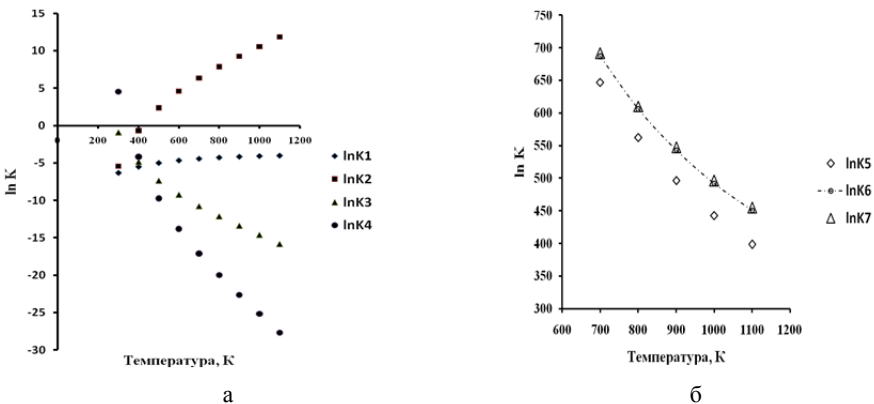


Рис. 3. Залежність констант рівноваги реакцій від температури:
а – для реакцій (1-4); б – для реакцій (5-7)

Хоча константа рівноваги реакції (1) зростає при збільшенні температури, але її максимальне значення у вказаному діапазоні температур все ж значно нижче, ніж константи рівноваги побічних реакцій окиснення. Тобто проведення процесу з ефективним виходом основного продукту вимагає низьких температур і наявності каталізатора, який вибірково прискорить цільову реакцію.

У табл. 1 наведені результати експериментальних досліджень з впливу температури та кислотності каталізатора на ступінь перетворення та вихід основного продукту при різних частотах коливань каталітичної системи.

Таблиця 1
Результати досліджень процесу міжмолекулярної дегідратації при $C_{\text{кат}}=2,5 \text{ г/м}^3 \text{ р}$

№	T, °C	Витрата ППС, мл/хв	Частота коливань, Гц	Селективність в ДПЕ, %	Швидкість, $\Gamma_{\text{ППС}}/(\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{год})$	Швидкість, $\Gamma_{\text{ДПЕ}}/(\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{год})$
Каталізатор – стандартний цеоліт NaX						
1	200	0,03	1,4	0	4400	0
2	200	0,1	1,4	0	14148	0
3	200	0,03	2	0	3466	0
4	200	0,1	2	0	8489	0
Цеоліт NaX, підкислений NH_4NO_3						
5	160	0,03	1,4	0	2688	0
6	180	0,03	1,4	70,4	5320	3745
7	200	0,03	1,4	70,0	6621	4635
8	220	0,03	1,4	74,9	7215	5404
9	240	0,03	1,4	37,0	5659	2094
10	160	0,1	1,4	0,0	8725	0
11	180	0,1	1,4	64,0	15799	10111
12	200	0,1	1,4	51,7	20043	10362
13	220	0,1	1,4	59,9	22165	13277
14	240	0,1	1,4	23,4	16506	3862
15	160	0,03	2	0,0	2688	0
16	180	0,03	2	68,7	5801	3985
17	200	0,03	2	73	8404	6135
18	220	0,03	2	78,1	9125	7127
19	240	0,03	2	18,3	6367	1165
20	160	0,1	2	0,0	8725	0
21	180	0,1	2	60,6	18157	11003
22	200	0,1	2	73,9	25655	18959
23	220	0,1	2	68,58	27730	19017
24	240	0,1	2	10,9	23580	2570

При використанні цеоліту NaX як каталізатора у стандартній формі відбувалися лише реакції окиснення. Основний продукт ДПЕ не утворювався в усьому досліджуваному інтервалі температур. Після обробки цеоліту

нітратом амонію, сушки та прожарювання, що збільшувало кислотність каталізатора, селективність процесу міжмолекулярної дегідратації зміщувалась у бік збільшення виходу ДПЕ. Мінімальна температура процесу складає 180°C, після якої селективність реакцій утворення ДПЕ зростає до температури 220°C. Далі селективність знову падає. Скоріш за все, падіння селективності реакцій утворення ДПЕ з ростом температури пов'язане з прискоренням реакцій окиснення. Загальна швидкість реакцій перетворення ІПС зі збільшенням температури зростає. У розрахунку на масу каталізатора швидкість до 10^6 разів вища, ніж на традиційному гетерогенному каталізаторі. Аналогічні залежності повторюються і при дослідженні процесу міжмолекулярної дегідратації при частоті 2 Гц, але максимальне досягнуте значення селективності тут вище і становить 78,1%.

Вплив температури на селективність реакцій для досліджуваного інтервалу температур описується графічними залежностями, наведеними на рис. 4.

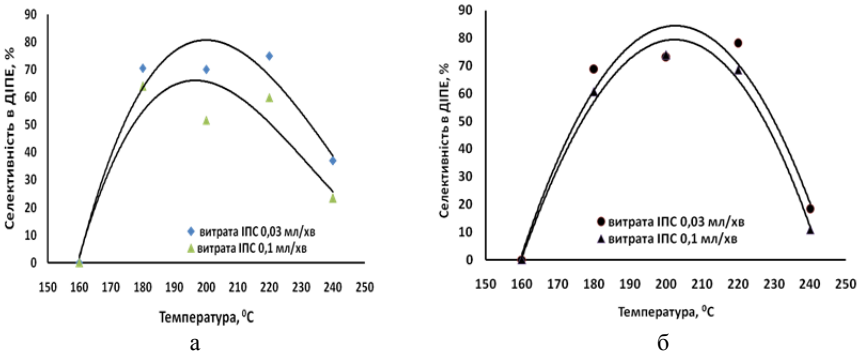


Рис. 4. Зміна селективності процесу міжмолекулярної дегідратації від температури за різних умов ($C_{\text{кат}}=2,5 \text{ г/м}^3_{\text{р}}$): а – при частоті коливань 1,4 Гц; б – при частоті коливань 2 Гц

Рівняння, що описують вплив температури на селективність досліджуваного процесу при частоті коливань 1,4 Гц і витраті ІПС 0,03 мл/хв:

$$\Phi_{\text{ІПС}}^{\text{ДПЕ}} = 0,00029 \cdot T^3 - 0,212 \cdot T^2 + 50,08 \cdot T - 3761 \quad (8)$$

при частоті коливань 1,4 Гц і витраті ІПС 0,1 мл/хв:

$$\Phi_{\text{ІПС}}^{\text{ДПЕ}} = 0,0003 \cdot T^3 - 0,2297 \cdot T^2 + 52,16 \cdot T - 3810 \quad (9)$$

при частоті коливань 2 Гц і витраті ІПС 0,03 мл/хв:

$$\Phi_{\text{ІПС}}^{\text{ДПЕ}} = -5 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 0,042 \cdot T^2 + 17,91 \cdot T - 1751 \quad (10)$$

при частоті коливань 2 Гц і витраті ІПС 0,1 мл/хв:

$$\Phi_{\text{ІПС}}^{\text{ДІПЕ}} = -5 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 0,014 \cdot T^2 + 12,31 \cdot T - 1378 \quad (11)$$

Для всіх досліджених частот коливань каталітичної системи і витрат сировини спостерігаються екстремальні залежності, тобто існує температура, за якої селективність утворення ДІПЕ максимальна. Усі екстремуми селективності попадають в інтервал температур 190-200°C.

У **четвертому розділі** наведені результати дослідження процесу глибокого окиснення ізопропанолу в реакторі аерозольного нанокаталізу для створення каталітичного генератора тепла. ІПС може виступати як самостійне екологічно чисте паливо, так і в суміші з іншими спиртами, а також як пускове паливо при роботі каталітичних генераторів тепла на вуглеводнях. Також ІПС може бути пусковим паливом для розігріву реакторів аерозольного каталізу для інших процесів хімічної технології.

Глибоке окиснення ізопропілового спирту проводили із застосуванням оксиду заліза (III) як каталізатора з концентрацією 5 г/м³ реактора. На рис. 5 наведена залежність вмісту CO₂ у газах окиснення від температури.

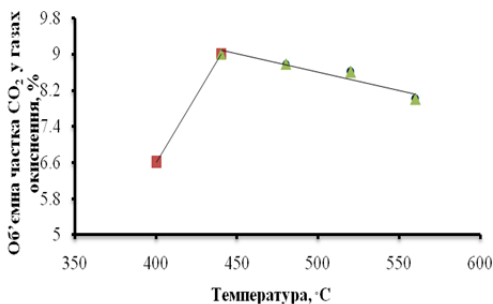


Рис. 5. Залежність об'ємної частки CO₂ у газах окиснення від температури (частота коливань 3 Гц, концентрація каталізатора 5 г/м³, витрата ІПС 0,1 мл/хв)

Видно, що температура 450°C для процесу глибокого окиснення ІПС за технологією аерозольного нанокаталізу є переламною між двома режимами перебігу процесу (перехідним та кінетичним). Рівняння (12-13) відповідають цим режимам:

$$\phi_{\text{CO}_2} = 0,06 \cdot T - 17,45 \quad (12)$$

$$\phi_{\text{CO}_2} = -0,008 \cdot T + 12,59 \quad (13)$$

Подальше зростання температури в досліджуваних умовах, можливо, призводить до прискорення інших хімічних реакцій, що знижує вихід CO₂ як основного продукту реакції.

На рис. 6 представлено вплив температури на ступінь перетворення ізопропілового спирту (а) і селективність його окиснення в CO_2 (б).

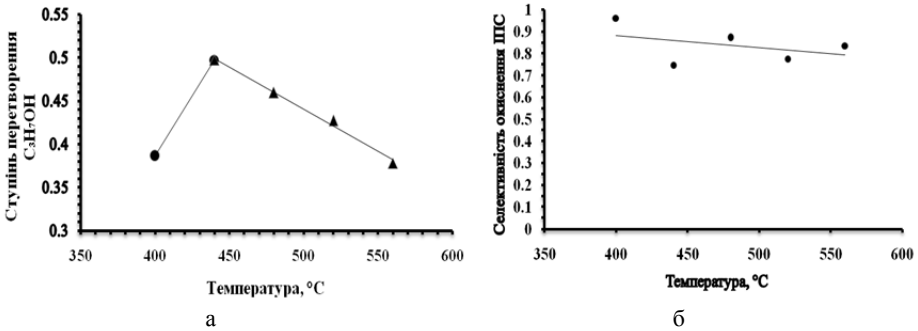


Рис. 6. Вплив температури на ступінь перетворення ІПС (а) та селективність його окиснення (б) при частоті коливань 3 Гц, концентрації каталізатора 5 г/м^3 , витраті ІПС $0,1 \text{ мл/хв}$

Дані також підтверджують припущення про те, що температура 450°C у досліджених умовах є перехідною з одного режиму перебігу процесу в інший. Збільшення температури вище 450°C недоцільне, оскільки призводить до зменшення ступеню конверсії спирту.

При вивченні впливу температури на селективність глибокого окиснення виявлено, що після 400°C селективність починає знижуватися. Скоріше за все, це свідчить про менший внесок каталізу та про більший – термічних перетворень у сумарну швидкість реакції. Вплив температури на ступінь перетворення ІПС описується рівняннями (14-15), а на селективність окиснення ІПС до CO_2 – рівнянням (16):

$$X_{\text{ІПС}} = 0,0028 \cdot T - 0,725 \quad (14)$$

$$X_{\text{ІПС}} = -0,001 \cdot T + 0,927 \quad (15)$$

$$\Phi_{\text{ІПС}}^{\text{CO}_2} = -0,0006 \cdot T + 1,105 \quad (16)$$

Окрема увага приділялась вивченню впливу частоти коливань каталітичної системи, як специфічного керуючого параметра в аерозольному каталізі, на процес окиснення ІПС. Дослідження проводили при постійних температурі 440 C і концентрації каталізатора 5 г/м^3 . Вид залежності показує типовий характер впливу механічних коливань на будь-який процес (рис. 7). Було відмічено хвилеподібний характер впливу.

Було виявлено дві частоти коливань 3,5 і 5 Гц, які показали пікові значення ступеню перетворення спирту. Скоріше за все, це пов'язано з теорією коливань та механохімічної активації, зокрема, релаксацією полів напружень, та добре вкладається у відомі факти з перебігу хімічних процесів в аерозольному нанокаталізі у віброзрідженному шарі. Максимально отриманий ступінь перетворення склав $0,55$.

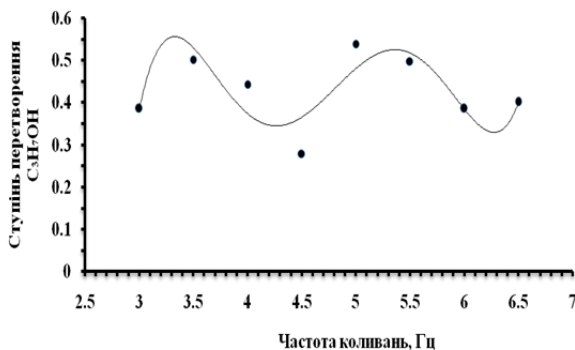


Рис. 7. Вплив частоти коливань каталітичної системи на ступінь перетворення ПС

Експериментальні дані з вивчення впливу частоти коливань на ступінь перетворення ПС описуються рівнянням (17):

$$X_{\text{ПС}} = 0,078 \cdot f^5 - 1,875 \cdot f^4 + 17,7 \cdot f^3 - 82,03 \cdot f^2 + 186,3 \cdot f - 165,3 \quad (17)$$

Таким чином, глибоке каталітичне окиснення ПС може відбуватися із 100%-ми ступенем перетворення і селективністю за CO₂, і даний процес може бути використаний при розробці каталітичних генераторів тепла із покращеними техніко-економічними та екологічними показниками.

У **п'ятому розділі** розглянуто перспективи промислового впровадження процесів міжмолекулярної дегідратації ПС в ДПЕ та глибокого каталітичного окиснення ПС аерозольним нанокаталізом у віброзрідженому шарі.

У табл. 2 дано порівняння процесу перетворення ПС в ДПЕ аерозольним нанокаталізом з технологією, що описана в патенті США.

Таблиця 2

Порівняння показників процесу міжмолекулярної дегідратації в традиційному гетерогенному та аерозольному каталізі

Параметр порівняння	ПС в ДПЕ аерозольним нанокаталізом	Дегідратація ПС згідно патенту US4042633
Сировина	Ізопропіловий спирт	Ізопропіловий спирт
Температурний інтервал експериментів, °С	160-240	175-215
Каталізатор	Н-Х цеоліт	Монтмориллонітовий глинистий каталізатор (іонообмінна смола)
Максимальна селективність, %	78	66.4
Температура досягнення максимальної селективності, °С	220	200
Температура дезактивації каталізатора, °С	Після 220	Після 200

Каталізатор, який використовується у процесі міжмолекулярної дегідратації аерозольним нанокаталізом - це підкислений цеоліт Na-X, проти іонообмінної смоли, що застосовується в порівнюваному процесі. Максимальна селективність по ДПЕ, яка досягнута в аерозольному нанокаталізі, склала 78%, що значно вище досягнутої дегідратацією ІПС у розглянутому патенті. І хоча температура досягнення максимальної селективності в досліджуваному процесі становить 220°C проти 200°C у порівнюваному процесі, однак дезактивація каталізатора відбувається при більш високій температурі, що подовжує строк служби каталізатора.

Порівняння аерозольного нанокаталізу та інших існуючих технологій каталітичного окиснення представлено в табл. 3.

Таблиця 3

Порівняльний аналіз методів окиснення ІПС

Параметри	Віброреактор аерозольного нанокаталізу	Кварцовий реактор зі стаціонарним шаром каталізатора [9]	Реактор зі стаціонарним шаром каталізатора під мікрохвильовим випромінюванням [8]
Температура реакції, °C	440	250	800–900
Каталізатор	Fe ₂ O ₃	Ni/Fe	Fe ₃ O ₄
Концентрація каталізатора в реакторі, г/м ³	5	Більше 1000	Більше 1000
Наявність носія каталізатора	Ні	Необхідний	Ні
Ключові моменти технології	Механохімічна активація з частотою 3–6,5 Гц	Необхідна попередня стадія підготовки каталізатора	Високе мікрохвильове випромінювання з частотою 2450 МГц

Аерозольний каталіз використовує найбільш дешевий та доступний каталізатор – оксид заліза (III), при цьому концентрація каталізатора до 10⁶ разів менша. Температура проведення процесу в кварцовому реакторі зі стаціонарним шаром залізо-нікелевого каталізатора менша (250°C), однак каталізатор чутливий до каталітичних отрут та механічних домішок, тоді як безперервна механохімічна активація забезпечує стабільну активність каталізатора заданий період часу. Робоча температура в аерозольному каталізі становить 440°C, що не потребує застосування спеціальних жаростійких сталей, як у випадку з реактором зі стаціонарним шаром каталізатора під мікрохвильовим випромінюванням з робочою температурою 800-900°C.

Технологічна схема, представлена на рис. 8, призначена для здійснення процесу міжмолекулярної дегідратації спиртів в етери із застосуванням технології аерозольного нанокаталізу у віброзрідженому шарі каталітичної системи. Технологія розрахована на використання спирту як сировини, але може бути модернізована на додаткове залучення в процес газоподібних олефінів.

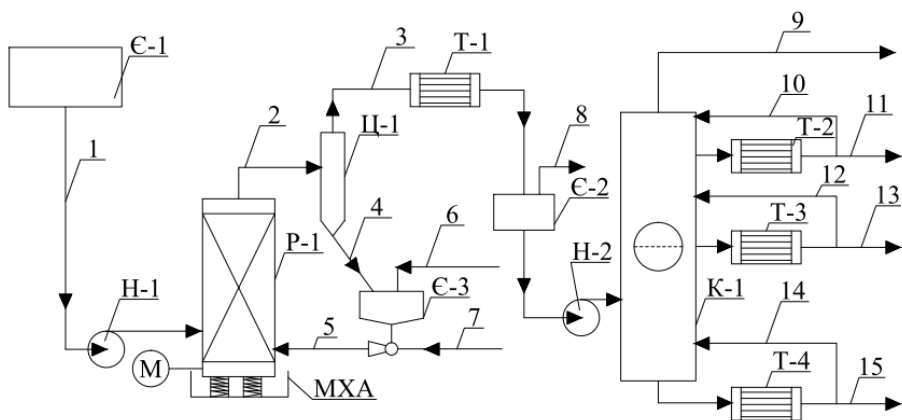


Рис. 8. Принципова технологічна схема перетворення ІПС в ДІПЕ аерозольним

нанокаталізом у віброзрідженому шарі каталітичної системи. **Апарати:**

С-1 – ємність сировини (ІПС); Н-1-2 – насоси; Р-1 – реактор аерозольного нанокаталізу; МХА – пристрій для здійснення коливань реактора (механохімактиватор); Ц-1 – циклон; Т-1-4 – теплообмінники; С-2 – сепаратор; С-3 – бункер каталізатора; К-1 ректифікаційна колона. **Потоки:** 1 – ізопропанол (ІПС); 2 – продукти реакції, що містять в парогазовій фазі пил каталізатору; 3 – очищені від механічних домішок продукти; 4 – пил каталізатору з циклону; 5 – потік каталізатора в реактор; 6 – свіжий каталізатор; 7 – транспортний газ (азот); 8 – газова фаза з сепаратора на інші стадії виробництва; 9 – газова фаза з колони ректифікації на інші стадії; 10, 12, 14 – зрошення в колону; 11 – продукт (ДІПЕ); 13 – ізопропанол на рецикл; 15 – вода та важка органіка на утилізацію

Спирт (у даному випадку ІПС) подається в реактор аерозольного нанокаталізу Р-1 (потік 1), де відбуваються процеси перетворення ІПС в ДІПЕ, а також побічні реакції розкладання та конденсації. У реактор також подається каталізатор (потік 5) у кількості, достатній для створення його постійної концентрації в реакційному об'ємі на рівні $2,5 \text{ г/м}^3$. Відділення каталізатору від газоподібних продуктів відбувається в блоці циклонів Ц-1. Каталізатор циркулює в схемі за маршрутом «бункер каталізатору С-3 – ежектор – реактор – циклон – бункер каталізатору С-3». Для компенсації втрат каталізатору передбачено введення додаткової його кількості (потік 7). Продукти реакції конденсуються та розділяються шляхом ректифікації в колоні К-1. Для підвищення чіткості розділення потоків у колоні передбачено зрошення

(потіки 10, 12). Температурний режим у колоні підтримується шляхом теплообміну в апаратах Т-2-4. Виділений в колоні ПС, що не вступив у реакцію в апараті Р-1, відправляється на рецикл. Гази з сепаратора Є-2 та верху колони К-1 направляються на інші технологічні стадії виробництва: виділення пропілену, а потім в колектор палих газів.

Технологія каталітичного генератора тепла буде відрізнятися від відомих у промисловості процесів виключно конструкцією реактора. Можливий варіант конструкції віброреактора, що максимально повно відтворює лабораторний експеримент у промисловому масштабі, представлений на рис. 9.

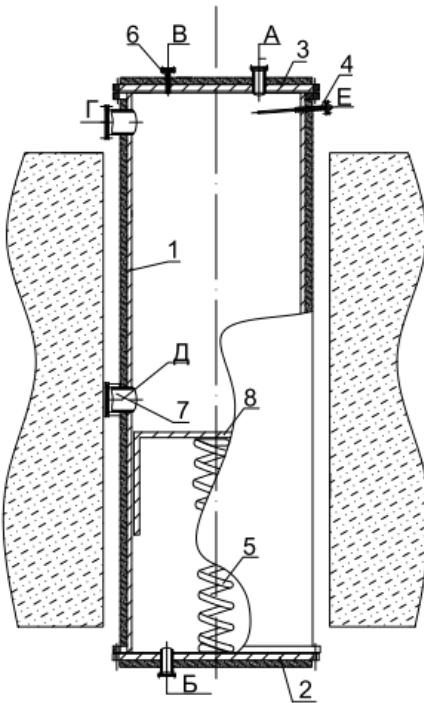


Рис. 9. Варіант конструкції промислового віброреактора аерозольного нанокаталізу для технології каталітичного генератора тепла: 1 – обечайка, 2 – днище, 3 – кришка, 4 – карман для термопари, 5 – пружина, 6, 7 – штуцери, 8 – феромагнітне осердя; А – вхід реагентів, Б – вихід продуктів, В – вхід газу, Г – завантаження диспергуючого матеріалу, Д – вивантаження диспергуючого матеріалу та введення каталізатору під час роботи апарату

Пропонований контактний апарат виконаний у вигляді вертикального циліндра із співвідношенням висоти до діаметру 3:1. Для зменшення поздовжнього перемішування і інтенсифікації процесу реактор розділений на три секції розподільно-опірними решітками. Решітки жорстко прикріплені до стінок реактора. У ролі вібропристрою виступає електромагніт. Осердя, що приводить каталітичну систему в рух, знаходиться в середині реактора. У кожній секції є люки для завантаження і вивантаження диспергуючого матеріалу та штуцера подачі каталізатора. У центральній частині апарату є кишеня для термопари.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розроблені основи технологій аерозольного нанокаталізу, які можна застосувати для переробки ІПС в ДПЕ: міжмолекулярна дегідратація ІПС в ДПЕ та каталітичний генератор тепла для енергозабезпечення технології. Одержані експериментальні та теоретичні результати дозволяють спрогнозувати покращення ряду технічних показників при подальшій реалізації даних технологій у промисловості. Використання аерозольного нанокаталізу для переробки ізопропанолу може стати альтернативою сучасним технологіям гетерогенного каталізу.

Результати:

1. Визначені оптимальні параметри технологій:

- для реалізації процесу міжмолекулярної дегідратації ІПС у дослідженому діапазоні це: температура 220°C , частота коливань каталітичної системи 1,4 Гц, за яких досягається максимальна селективність 78,1%, у той час як в технології з використанням гетерогенного каталізу селективність складає 66,4%;
- для реалізації каталітичного генератора тепла з використанням ізопропанолу як палива, в досліджуваному діапазоні температура становить 440°C , частота коливань каталітичної системи 3 Гц, за яких досягається ступінь перетворення ІПС та селективність за CO_2 100%;
- робоча концентрація аерозолу каталізатора в реакторі складає 5 г/м^3 для процесу окиснення ІПС і $2,5 \text{ г/м}^3$ для процесу міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДПЕ при ступені наповнення реактора диспергуючим матеріалом 50%.

2. Підвищення кислотності цеоліту NaX шляхом обробки його 9%-ним водним розчином NH_4NO_3 з подальшим прожарюванням при температурі 400°C приводить до прискорення реакцій міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДПЕ в умовах аерозольного нанокаталізу в діапазоні температур $180\text{-}240^{\circ}\text{C}$.

3. Запропоновано математичний опис впливу частоти коливань каталітичної системи на ступінь перетворення ІПС і вихід продукту в процесі окиснення.

4. Підвищення температури окиснення від 400 до 550°C призводить до зменшення селективності реакцій утворення CO_2 зі 100% до 87% при частоті 3 Гц і концентрації каталізатора Fe_2O_3 5 г/м^3 , а підтримання високої селективності можливе шляхом безперервної механохімічної активації *in situ*.

5. Розроблені принципові технологічні схеми процесів міжмолекулярної дегідратації ізопропілового спирту і каталітичного генератора тепла, що використовує ІПС як паливо, на основі аерозольного нанокаталізу у віброзрідженому шарі каталітичної системи; запропонована конструкція промислового каталітичного віброреактора.

Залучення ізопропілового спирту як сировини в процес міжмолекулярної дегідратації і в технологію каталітичного генератора тепла з використанням аерозольного нанокаталізу є перспективним напрямком розвитку хімічної промисловості та дозволить створити ефективну технологічну схему виробництва високооктанових присадок до палив.

СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Production of olefins via oxidative de-hydrogenation of C₃–C₄ fraction by CO₂ over Cr–Mo/MCM–41 [Електронний ресурс] / [A. A. Ijagbuji, V. V. Schwarzkopf, I. I. Zakharov та ін.] // Grin Verlag GmbH. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.grin.com/document/294184>.

Дисертантом виконано огляд літератури з проблематики досліджень.

2. Production of olefins via oxidative de-hydrogenation of C₃–C₄ fraction by O₂ over Cr–Mo/SiO₂ [Електронний ресурс] / [A. A. Ijagbuji, I. I. Zakharov, T. C. Philips та ін.] // Grin Verlag GmbH. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.grin.com/document/292808>.

Автором виконано цикл підготовчих робіт до експерименту, зокрема ним здійснена підготовка каталітичної системи за оригінальною методикою.

3. Philips T. C. Development of new technology for obtaining diisopropyl ether from isopropyl alcohol using technology of aerosol nanocatalysis / T. C. Philips, S. A. Kudryavtsev, I. M. Glikina. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2016. – №4. – С. 34–37.

Дисертантом проведені експериментальні дослідження із впливу температури та частоти коливань каталітичної системи на склад продуктів у процесі глибокого окиснення ізопропілового спирту.

4. Philips T. C. Synthesis of diisopropyl ether via catalytic dehydration of isopropanol using the technology of aerosol nanocatalysis / T. C. Philips, S. A. Kudryavtsev, I. M. Glikina., Д.Р. Король. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2018. – №3. – С. 113–119.

Особиста участь здобувача в роботі полягає у встановленні впливу типу каталізатора, частоти коливань каталітичної системи та об'ємної витрати сировини на ступінь конверсії ізопропанолу та селективність реакції утворення ДШЕ.

5. Philips T. C. The influence of flow rate in the etherification of diisopropyl ether via technology of aerosol nanocatalysis [Електронний ресурс] / T. C. Philips, S. A. Kudryavtsev, I. M. Glikina // Наукові вісті Далівського університету. – 2018. – Режим доступу до ресурсу:

http://library.snu.edu.ua/index/naukovi_visti_dalivskogo_universitetu_14_2018_rik/0-391.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження та розраховано селективність процесу.

6. Influence of catalytic mass content in catalytic combustion of isopropyl alcohol using aerosol nanocatalysis technology / T. C. Philips, S. A. Kudryavtsev, I. M. Glikina, D. Korol. // Econtechmod. An international quarterly journal. – 2019. – №8(3). – С. 3–9.

Дисертантом виконано експериментальні дослідження впливу концентрації каталізатору на процес окиснення ПШ.

7. T. Philips. Principles of the progress of reactions involving deep oxidation of isopropyl alcohol under conditions of aerosol nanocatalysis technology / T. Philips, S. Kudryavtsev, I. M. Glikina, D. Korol. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2019. – Vol. 3, №6. – С. 37–43. <https://dx.doi.org/10.15587/1729-4061.2019.170488>

Участь здобувача полягає у виявленні впливу технологічних параметрів на ступінь конверсії сировини та селективність процесу.

8. Король Д.Р. Вивчення процесу глибокого окислення ізопропілового спирту в умовах технології аерозольного нанокаталізу / Король Д.Р., Філіпс Т.Ч., Кудрявцев С.О. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2019. – №7. – С. 35-38.

Участь автора полягає у виявленні режиму, при якому відбувається 100%-ве окиснення ізопропілового спирту в умовах аерозольного нанокаталізу.

9. Король Д.Р., Філіпс Т.С. Синтез ізопропілового ефіру в умовах аерозольного нанокаталізу // В зб. (част. 1) тез доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції [«Майбутній науковець-2017»], (Северодонецьк, 1 грудня 2017 р.) – Северодонецьк, Східноукраїнський національний університет ім. В.Даля, 2017. – С. 377-380.

Внесок здобувача полягає у вивченні кінетичних закономірностей перебігу процесу синтезу діізопропілового етеру.

10. Король Д.Р., Филипс Т.С. Окисление кислородсодержащих соединений в условиях аэрозольного нанокатализа. // В зб. (част. 1) тез доповідей XXI Міжнародної науково-технічної конференції [«Технологія-2018»], (Северодонецьк, 20-21 квітня 2018 р.) – Северодонецьк, Східноукраїнський національний університет ім. В.Даля, 2018. – С. 47-48.

Здобувачем підготовлено лабораторну установку та проведено експериментальні дослідження.

11. Філіпс Тобенна, Король Д., Глішич Д. Розробка пускової установки каталітичного генератора тепла з використанням технології аерозольного нанокаталізу. // В зб. (част. 1) тез доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю [«Майбутній науковець-2018»], (Северодонецьк, 14 грудня 2018 р.) – Северодонецьк, Східноукраїнський національний університет ім. В.Даля, 2018. – С. 142-144.

Внесок автора полягає у вивченні кінетичних закономірностей перебігу процесу окиснення ізопропанолу при зміні частоти коливань віброреактору.

12. Philips T.C, Glikin M., Kudryavtsev S., Glikina I. Understanding the impact of catalytic mass content (Fe_2O_3) in the catalytic combustion of isopropyl alcohol using aerosol nanocatalysis technology // В зб. (част. 1) тез доповідей XXII Міжнародної науково-технічної конференції [«Технологія-2019»], (Северодонецьк, 26-27 квітня 2019 р.) – Северодонецьк, Східноукраїнський національний університет ім. В.Даля, 2019. – С. 24-25.

Автором підготовлено лабораторну установку та проведено експериментальні дослідження.

Анотація

Філіпс Тобенна Чімдіаді. Перспективні технології переробки ізопропілового спирту в умовах аерозольного нанокаталізу. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. – Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, Северодонецьк, 2021.

Дисертація присвячена розробці та вдосконаленню технологій міжмолекулярної дегідратації ізопропілового спирту в діізопропіловий етер і глибокого каталітичного окиснення ізопропанолу з використанням методу аерозольного нанокаталізу у вібророзрідженому шарі каталітичної системи. ІПС може виступати як самостійне екологічно чисте паливо, так і в суміші з іншими спиртами, а також як пускове паливо при роботі каталітичних генераторів тепла на вуглеводнях. Діізопропіловий етер може бути використаний як октанкоригуюча добавка до автомобільних бензинів. Глибоке

каталітичне окиснення ИПС може відбуватися із 100%-ми ступенем перетворення і селективністю за CO_2 , і даний процес може бути використаний при розробці каталітичних генераторів тепла з покращеними техніко-економічними та екологічними показниками.

Оптимальною температурою процесу міжмолекулярної дегідратації ИПС в ДПЕ в умовах аерозольного нанокаталізу при частоті коливань 1,4 Гц є 220°C коли досягається селективність 78,1%, що в 1,17 разів вище, ніж в технології з використанням гетерогенного каталізу. Оптимальними умовами каталітичного окиснення є температура 400°C , частота коливань 3,0 Гц і концентрація каталізатора Fe_2O_3 5 г/м³ реактора, коли досягається 100% селективність перетворення ИПС в CO_2 .

У роботі запропоновані технологічні схеми, що використовують принципи аерозольного нанокаталізу, для міжмолекулярної дегідратації ИПС в ДПЕ та каталітичного генератора тепла із застосуванням ИПС як палива.

Ключові слова: аерозольний нанокаталіз, віброзріджений шар, механохімативація, ізопропанол, діізопропіловий етер, міжмолекулярна дегідратація, окиснення.

Аннотация

Филипп Тобенна Чимдиади. Перспективные технологии переработки изопропилового спирта в условиях аэрозольного нанокатализа. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 – технология продуктов органического синтеза. – Восточнукраинский Национальный университет имени Владимира Даля, Северодонецк, 2021.

Диссертация посвящена разработке и усовершенствованию технологий межмолекулярной дегидратации изопропилового спирта в диизопропиловый эфир и глубокого каталитического окисления изопропанола с применением метода аэрозольного нанокатализа в виброожиженном слое каталитической системы. ИПС может выступать как самостоятельное экологически чистое топливо, так и в смеси с другими спиртами, а также в качестве пускового топлива при работе каталитических генераторов тепла на углеводородах. Диизопропиловый эфир может быть использован как октанкорректирующая добавка к автомобильным бензинам. Глубокое каталитическое окисление ИПС может протекать с 100%-ми степенью превращения и селективностью по CO_2 , и данный процесс может быть использован при разработке каталитических генераторов тепла с улучшенными технико-экономическими и экологическими показателями.

Оптимальной температурой процесса межмолекулярной дегидратации ИПС в ДИПЭ в условиях аэрозольного нанокатализа при частоте колебаний 1,4 Гц является 220°C , когда достигается селективность 78,1%, что в 1,17 раза выше, чем в технологии с использованием гетерогенного катализа. Оптимальными условиями каталитического окисления являются: температура 400°C , частота колебаний 3,0 Гц и концентрация катализатора Fe_2O_3 5 г/м³ реактора, когда достигается 100% селективность превращения ИПС в CO_2 .

В работе предложены технологические схемы, использующие принципы аэрозольного нанокатализа, для межмолекулярной дегидратации ИПС в ДИПЭ и каталитического генератора тепла с применением ИПС в качестве топлива.

Ключевые слова: аэрозольный нанокатализ, виброожигенный слой, механохимическая активация, изопропанол, диизопропиловый эфир, межмолекулярная дегидратация, окисление.

Annotation

Philips Tobenna Chimdiadi. Innovative technology for the processing of isopropyl alcohol using aerosol nanocatalysis. – The manuscript.

The dissertation for the degree of candidate of technical sciences, specialty 05.17.04 – technology of organic synthesis products. – Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Severodonetsk, 2021.

The dissertation is devoted to the development and improvement of technologies for the etherification of isopropyl alcohol into diisopropyl ether and deep catalytic oxidation of isopropanol using the aerosol nanocatalysis method in a vibro-fluidized bed of a catalytic system. Etherification processes are used to produce ethers, which are high-octane additives to motor fuels. Catalytic oxidation processes using alcohols as fuels will have improved environmental performance. Such catalytic heat generators are promising for the generation of thermal energy in cities where more stringent environmental standards exist.

It was found that the introduction of acids to the pore structures of zeolite NaX using ammonium nitrate leads to an acceleration of conversion reaction of IPA to DIPE in the temperature range of 180-240 °C at the investigated vibrational frequencies of 1.4 and 2.0 Hz and the catalyst concentration of 2.5 g/m³ of the reactor. For the process of etherification reactions by aerosol nanocatalysis there is an optimal temperature range (180-220 °C), in which the maximum selectivity of the conversion of IPA to DIPE is observed. An increase in the oxidation temperature from 400 to 550 °C leads to a decrease in the selectivity of the reactions of CO₂ formation from 100% to 87% at a frequency of 3 Hz. The concentration of the Fe₂O₃ catalyst is 5 g/m³ of the reactor. A mathematical model of the process of deep catalytic oxidation of IPA is constructed, taking into account the influence of the vibration frequency of the catalytic system on the degree of conversion of IPA at a given temperature (440 °C) and catalyst concentration (5 g/m³ reactor). The optimum temperature for DIPE etherification reaction using IPA as the feed, under conditions of aerosol nanocatalysis at an oscillation frequency of 1.4 Hz is 220 °C, where selectivity of 78.1% is achieved, which is 1.17 times higher than in technology using heterogeneous catalysis.

An increase in the acidity of NaX zeolite by the addition of ammonium nitrate is recommended, which leads to an acceleration of etherification reactions using this catalyst under conditions of mechanochemical activation. The high selectivity of the etherification reaction is maintained at a constant level by continuous mechanochemical activation, which is confirmed by the 60 hours of laboratory operation. The optimal conditions for catalytic oxidation are at a temperature of 400°C, an oscillation frequency of 3.0 Hz and a catalyst concentration of Fe₂O₃ of 5 g/m³ of the reactor. At these conditions, 100% selectivity of the conversion of IPA to CO₂ is achieved. Technological schemes using the principles of aerosol nanocatalysis for etherification of DIPE and a catalytic heat generator using IPA as fuel are proposed.

The involvement of isopropyl alcohol as a raw material in the etherification process and in the technology of a catalytic heat generator using aerosol nanocatalysis is a promising direction in the development of the chemical industry.

Key words: aerosol nanocatalysis, vibro-fluidized bed, mechanochemical activation, isopropanol, diisopropyl ether, etherification, oxidation.

Підписано до друку 23.03.2021 р.
Формат 60x90/16. Папір офсетний. Гарнітура Times.
Друк – різнографія. Умов. друк. арк. 0,9. Наклад 100 прим.
Зам. № 16(2021)

Надруковано у видавництві
Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля
Свідоцтво про державну реєстрацію: серія ДК № 1620 від 18.12.2003 р.
просп. Центральний 59-А, м. Северодонецьк, 93400, Україна
E-mail: vidavnictvosnu.ua@gmail.com