

УДК 547.261+547.024+ 661.721.44

**РОЛЬ ДИОКСИДА АЗОТА В ОКИСЛЕНИИ ПРОПАН-БУТАНОВОГО ГАЗА В МЕТАНОЛ****Целищев А. Б., Иджагбуджи А. А., Лория М. Г., Федотов Р. Н.****NO<sub>2</sub>-PROMOTED OXIDATION OF PROPANE-BUTANE GAS INTO METHANOL****Tselischev A. B., Ijagbuji A. A., Loriya M. G., Fedotov R. N.**

*В статье выполнен способ синтеза метанола из алканов (пропан-бутановой фракции). На основании этого анализа сделан вывод что для реализации процесса прямой конверсии пропан-бутановой фракции в метанол в воздушной паро-газовой системе под "мягких" условиях (температура = 100 °С, атмосферное давление P = 1 атм.) наиболее целесообразно использовать фотолиз OH-содержащих соединений. Анализ экспериментальных данных позволил сделать вывод о том, что в результате прямой конверсии алканов в метанол удается достичь степень конверсии ~10 % за один проход. На основании экспериментальных данных оценена эффективность использования для этой цели фотолиза. Приложенный фото – автокаталитический способ представляется чрезвычайно перспективным для создания принципиально нового производства метанола.*

*Ключевые слова: гидроксильного радикала, пропан-бутановой фракции, метил-радикал, мягких-условиях, метанол.*

**1. Введение.** Большинство современных технологических схем производства органических продуктов, в том числе и метанола, построено на получении синтез-газа путем паровой конверсии метана, которая протекает при температуре ~ 850 °С и давлении 40 атм [1]. Данная стадия является самой энергозатратной в производстве метанола и во многом определяет его себестоимость. Постоянный рост стоимости углеводородного сырья и в первую очередь природного газа, привел к тому, что эти производства метанола становятся нерентабельными. Прямое превращение алканов в метанол при нормальных условиях давно является предметом пристального внимания исследователей, так как низкотемпературные процессы являются менее энергоемкими и более селективными. Однако в мягких условиях алкан, как правило, является химически инертным реагентом [2–4]. Анализируя современные литературные данные, можно констатировать, что именно в этих двух направлениях и ведутся интенсивные научные и технологические исследования. Авторы надеются,

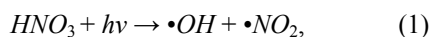
что разработка фото катализаторов позволит проводить процесс конверсия алканов в метанол. Установлено, что для эффективного протекания процесса активации алканов необходим устойчивый источник гидроксильных радикалов. Реализация в промышленных масштабах процесса активации пропана и бутана позволит отказаться от стадии получения синтез-газа, которая при производстве GTL («gas-to-liquid») – продуктов составляет от 50 до 75 % стоимости конечного продукта, а, следовательно, существенно сократить себестоимость выпускаемой продукции. Рассмотрим известные способы получения гидроксильного радикала и возможность их применения для получения гидроксильного радикала в технологии прямой конверсии алканов в метанол в «мягких» условиях. Среди методов, которые можно использовать для промышленной реализации стабильного генератора гидроксильных радикалов следует обратить особое внимание на получение радикалов путем воздействия электромагнитных полей на вещества, содержащие OH-группы. Учитывая сказанное, актуальность работ по созданию новых эффективных технологий получения базовых продуктов химической технологии с помощью гидроксильного радикала, в том числе метанола, не вызывает сомнения.

**Цель.** Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи: теоретически обосновать и экспериментально подтвердить процессы прямой конверсии C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> фракции в метанол - кавитационным способом. разработать технологические схемы и конструкции реакторов для получения метанола. провести технико-экономическое обоснование предложенных процессов и выдать рекомендации по их применению

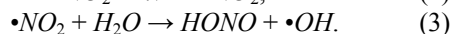
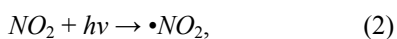
**2. Изложение основных материалов.** Анализ возможных фотохимических реакций получения гидроксильного радикала путем фотолиза кислородсодержащих соединений в «мягких»

условиях позволил выделить такие перспективные направления: фотолиз воды, перекиси водорода, азотной кислоты, фотолиз диоксида азота в присутствии насыщенного водяного пара. Анализируя эти способы, был сделан вывод, что наиболее перспективным является генератор гидроксильного радикала на основе фотохимической реакции разложения азотной кислоты, которая проходит в ближнем ультрафиолете ( $\lambda \sim 330$  нм) по реакции [5–6].

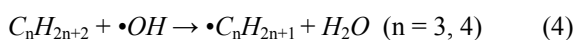
3.



и фотолиз смеси диоксида азота и водяного пара, которая протекает в видимой части спектра ( $\lambda \sim 420$  нм) [7].

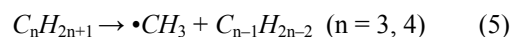


Анализ научных и патентных работ по переработке алканов и природного газа указывает на то, что в настоящее время предпринимаются активные попытки поиска способов активации алканов и перевода их, например, в метильный радикал, реакционная способность которого значительно превосходит реакционную способность метана. Таким образом, для реализации целого ряда перспективных разработок в области переработки газа, в том числе и технологии «прямой» конверсии пропан–бутановой фракции в метанол, необходимо реализовать в промышленных условиях процесс активации алканов в «мягких» условиях. В работе проведен анализ известных способов активации пропана и бутана в «мягких» условиях (атмосферное давление, температура  $\sim 100$  °С) и выбран наиболее эффективный способ активации алканов для реализации «прямой» конверсии пропан–бутановой фракции в метанол – взаимодействие с гидроксильным радикалом.



Энергия активации молекулы алкана гидроксильным радикалом на порядок меньше энергии ее активации молекулярным кислородом. Рассчитанная энергия активации пропана гидроксильным радикалом  $E_a = + 5,2$  кДж/моль, а бутана  $E_a = 6,84$  кДж/моль [8] хорошо соответствует экспериментальному значению  $E_a = + 15,1 - 23,0$  кДж/моль [9] и отражает хорошо известную методическую погрешность метода DFT по недооценки энергетических барьеров реакций. Энергия Гиббса для реакции пропана с гидроксильным радикалом составляет величину -  $\Delta_r G_{298}^0 = - 87,3$  кДж, а для реакции бутана с гидроксильным радикалом -  $\Delta_r G_{298}^0 = - 102,5$  кДж. Метильный радикал в процессе прямой конверсии

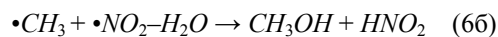
пропан–бутановой фракции в метанол получается по следующей схеме:



Реакция (5), протекающая в условиях реализации предлагаемого процесса, хорошо изучена. В результате взаимодействия молекулы алкана с гидроксильным радикалом образуется алкильный радикал и молекула воды. Однако время жизни алкильного радикала составляет  $\sim 10^{-5}$  сек, в то время как время жизни метильного радикала составляет величину  $\square \sim 0,02$  сек. Данный факт позволяет реализовать высоко селективный процесс получения метильного радикала. Метильный радикал, в отличие от молекулы алкана, имеет высокую реакционную способность. В работе рассчитаны оптимизированные структуры молекулярного аддукта  $\bullet NO_2-H_2O$  реакции (6 а) и переходного состояния реакции (6 б). Теоретически рассчитанное значение энергии Гиббса  $\Delta_r G_{298}^0 = - 163,3$  кДж реакции хорошо соответствует экспериментальному значению  $\Delta_r G_{298}^0 = - 175,9$  кДж [9]. Расчет энергетике реакции синтеза метанола проводился в предположении о первичном образовании молекулярного аддукта ( $H_2O-NO_2$ ).



вступающего в дальнейшее взаимодействие с метильным радикалом.



### 3. Разработка мобильной установки переработки углеводородного сырья фото – автокаталитическим способом.

Для промышленной реализации фото– автокаталитической конверсии предложена технологическая установка, которая приведена на рис. 1. В состав технологической установки входит система регулирования давления газа (редуктор) 1, блок подготовки воды 2, гибридный паровой котел 3 (может работать как от электричества так и на газу), который оборудован электрическим тэном 4, реактор конверсии 5, который оборудован электроподогревателем 6 и источником излучения 7, холодильники 8 и 9, сборники конденсата 10 и 11, компрессор газа 12.

Установка работает таким образом. Пропан– бутановая фракция через систему регулирования давления 1 после смешения с обратным газом подается в гибридный паровой котел 3. Также в гибридный паровой котел 3 подается вода из блока подготовки воды и азотная кислота в рассчитанном количестве. Процесс парообразования может происходить за счет работы ТЭНа 4 или за счет тепла сжигания газа. Из котла парогазовая смесь по трубопроводу попадает в реактор конверсии 5. В

схеме предусмотрена линия подачи газа в реактор, минуя паровой котел (на схеме отмечена пунктиром). Уровень в паровом котле поддерживается на заданном уровне за счет подачи в него воды со станции 2. В паровом котле газ смешивается с водяным паром и паром нитратной кислоты, нагревается до температуры процесса (порядка 100°C) и подается в реактор конверсии, где смесь облучается радиацией от источника 7.

Облучение реакционной смеси проводилось через кварцевое стекло КУ-1, коэффициент пропускания которого при длине волны  $\lambda = 420$  нм

составляет не менее 92 %. Из реактора парогазовая смесь попадает на охлаждение и конденсацию. Процесс раздельной конденсации предложено проводить в аппаратах 8 – 11. Первый холодильник 8 может быть воздушным. Его задача охладить парогазовую смесь до температуры  $\sim 95^{\circ}\text{C}$ . При этом произойдет конденсация водяного пара и паров азотной кислоты. Конденсат водяного пара и азотная кислота отделяется от газовой смеси, которая содержит метанол, в сепараторе 10 и попадают в паровой котел 3.

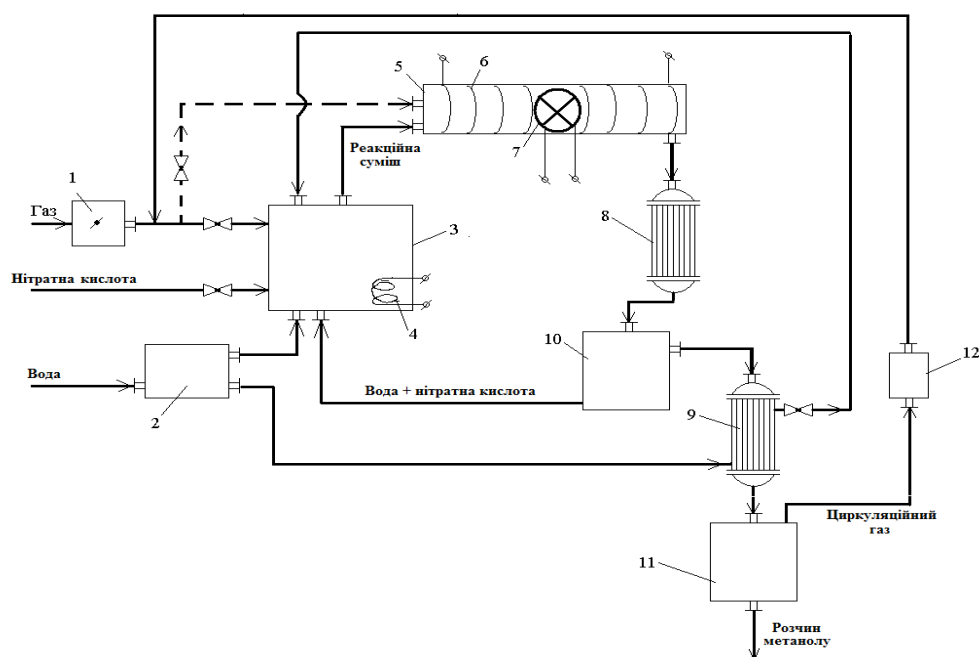


Рис. 1. Технологическая установка фото-автокаталитической конверсии:

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

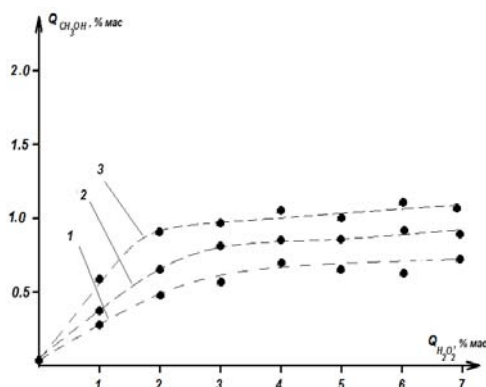


Рис. 2. Зависимость концентрации метанола от концентрации перекиси водорода в воде, которая подается на испарение (лампа ДРТ-100)

- 1 – соотношение пар-газ = 1:2; 2 – соотношение пар-газ = 1:1; 3 – соотношение пар-газ = 2:1

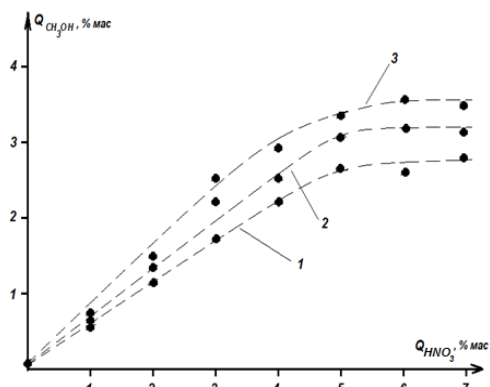


Рис. 3. Зависимость концентрации метанола от концентрации азотной кислоты в воде, которая подается на испарение (лампа ДРТ-100)

Такой технологический прием позволит значительно сократить расход тепла (электроэнергии или газа) на подогрев воды до температуры кипения, обеспечить циркуляцию воды и азотной кислоты. С выхода сепаратора 10 газ, не вступивший в реакцию, метанол, образовавшийся в реакторе, попадают на охлаждение и конденсацию в холодильник 9. Холодильник 9 может быть как воздушным так и водяным. Если холодильник 9 является водяным, то охлаждение и конденсация происходит за счет воды, которая попадает в холодильник 9 со станции подготовки воды 2. Подогретая до температуры  $\sim 50^{\circ}\text{C}$  вода из холодильника 9 может подаваться в гибридный паровой котел 3. В этом случае холодильник 9 будет выполнять функцию экономайзера. Это также позволит уменьшить энергозатраты на переработку углеводородного сырья. Смесь из холодильника 9 попадает в сепаратор 11, в котором происходит отделение метанола, образовавшегося в результате конверсии, и воды, не сконденсировавшейся после охлаждения в холодильнике 8. Водный раствор метанола с выхода сепаратора 11 подается в емкость хранения (на схеме не указана). Газ, не вступивший в реакцию, и диоксид азота, который не превратился в азотную или азотистую кислоту, подается на вход газового компрессора 12. Компрессор может приводиться в движение, например, за счет электрической энергии. С нагнетания компрессора 12 циркуляционный газ попадает на вход гибридного парового котла 3, где он смешивается со свежим газом. Свежий газ надо подавать в количестве, соответствующем количеству газа превратившегося в метанол.

Азотная кислота, которая в этом процессе играет роль катализатора, при пуске установки в соответствующей количества подается в паровой котел 3. В процессе работы технологическая схема обеспечивает циркуляцию нитратной кислоты. В случае выноса азотной кислоты с продуктами синтеза, ее концентрация поддерживается на заданном уровне путем дозировки кислоты в котел 3. В процессе работы технологическая схема обеспечивает циркуляцию нитратной кислоты. В случае выноса азотной кислоты с продуктами синтеза, ее концентрация поддерживается на заданном уровне путем дозировки кислоты в котел 3. Объемный расход  $\text{C}_3\text{--C}_4$  фракции через реактор составлял  $\sim 1,0$  л/мин. максимальная скорость парообразования составляла  $\sim 10$  л/мин. и определялась напряжением, которое подается через ЛАТР на тен. Среднее время пребывания парагазовой смеси в реакторе составляет  $\sim 10$  с. Отбор проб конденсата на анализ проводился с интервалом от 5 до 30 минут. Анализ жидких продуктов реакции проводился хроматографическим методом в специализированной лаборатории прибором «Кристалл 2000 М» с использованием насадки «Полисорб» длиной 3 м.

**4. Результаты исследований.** Представлены результаты лабораторных исследований

предложенных технологий. Результаты экспериментальных исследований фото-автокаталитической конверсии пропан-бутановой фракции при использовании излучения на лабораторной установке, которая по принципу действия идентична описанной выше, приведены на рис. 2 – 7. Концентрация метанола, который отбирался на анализ из емкости 11, при отсутствии облучения при любых соотношениях пар-газ, наличии или отсутствии перекиси водорода или нитратной кислоты равнялась нулю. При использовании в качестве генератора гидроксильных радикалов процесса фото-разложения перекиси водорода, использовался ультрафиолетовый участок спектра. В качестве источника излучения использовались ртутные лампы высокого давления типа ДРТ. Как следует из анализа рис. 2, введение перекиси водорода в количестве более 2 % смысла не имеет. Изменение соотношения пар-газ в диапазоне от 1:2 до 2:1 показало, что с увеличением количества пара в реакционном объеме (а соответственно перекиси водорода) происходит незначительное увеличение концентрации образовавшегося метанола. Однако, увеличение этого соотношения в пользу пара приведет к дополнительным энергозатратам, что, как видно из рис. 2 не будет оправдано.

Как следует из рис. 3, использование в качестве генератора  $\text{OH}$  радикалов процесса фотолиза нитратной кислоты позволило существенно (более чем в 3 раза) увеличить выход образовавшегося метанола. Как следует из результатов экспериментов, оптимальным является концентрация азотной кислоты в воде, которая подается на испарение, на уровне 5 %.

Изменение соотношения пар-газ в пользу пара также приводит к незначительному увеличению концентрации образовавшегося метанола. Исследование влияния мощности излучения УФ источника на концентрацию образовавшегося метанола для системы  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{O}_2$  ( $n=3,4$ ) приведены на рис. 4, а для системы  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{-H}_2\text{O-HNO}_3$  ( $n=3,4$ ) – на рис. 5.

Из анализа экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что для исследуемой установки увеличение мощности источника излучения не приводит к пропорциональному росту концентрации образовавшегося метанола.

Объясняется это тем, что скорость движения реакционной смеси внутри реактора не велика (порядка 0.1 м/с), и светового потока лампы ДРТ-100, при среднем времени пребывания реакционной смеси в реакторе 1 – 10 сек, вполне достаточно для фото-разложения азотной кислоты в условиях лабораторной установки. При масштабировании реактора лабораторной установки до полупромышленного образца, учитывая размеры реактора и изменение скорости реакционной смеси в реакторе, рекомендовано использовать лампу ДРТ-1000.

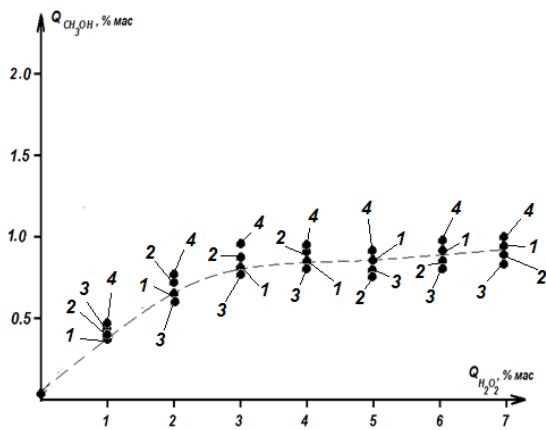


Рис. 4. Зависимость концентрации образовавшегося метанола от мощности источника УФ излучения для системы  $C_nH_{2n+2}-H_2O-H_2O_2$  ( $n = 3, 4$ )

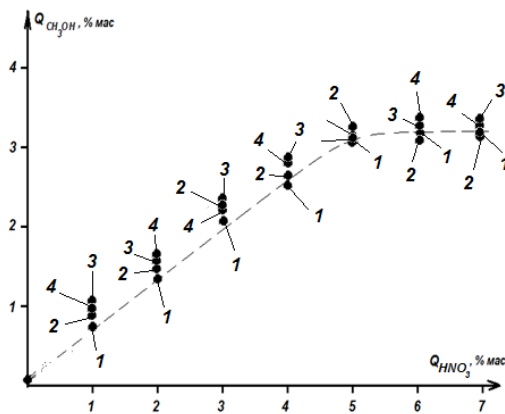


Рис. 5. Зависимость концентрации образовавшегося метанола от мощности источника УФ излучения для системы  $C_nH_{2n+2}-H_2O-HNO_3$  ( $n = 3, 4$ )

1 – Ртутная лампа ДТР–100; 2 – Ртутная лампа ДТР–240; 3 – Ртутная лампа ДТР–400; 4 – Ртутная лампа ДТР–1000

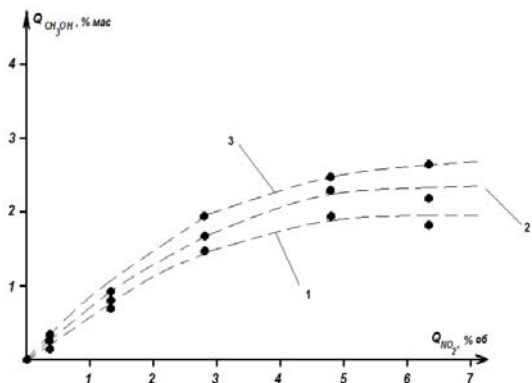


Рис. 6. Зависимость концентрации образовавшегося метанола от объемной концентрации  $NO_2$  в для системы  $C_nH_{2n+2}-H_2O-NO_2$  ( $n = 3, 4$ ): 1 – соотношение пар-газ 2:1; 2 – соотношение пар-газ 1:1; 3 – соотношение пар-газ 1:2

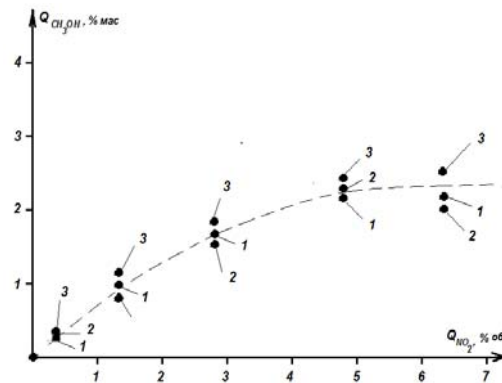


Рис. 7. Зависимость концентрации образовавшегося метанола от мощности кальциевого источника излучения ( $\lambda \sim 420$  нм) для системы  $C_nH_{2n+2}-H_2O-HNO_3$  ( $n = 3, 4$ ) при соотношении пар-газ 1:1: 1 – мощность источника 15 Вт, 2 – мощность источника 20 Вт, 3 – мощность источника 40 Вт

Диоксид азота  $NO_2$  получался в генераторе  $NO_2$  путем растворения железных опилок в нитратной кислоте. Через генератор  $NO_2$  продувался пропан-бутановой фракции, который далее смешивался с водяным паром и подавался в реактор. Результаты исследований приведены на рис. 6. Анализируя экспериментальные данные, приведенные на рис. 6 можно сделать вывод, что при отсутствии  $NO_2$  конверсия пропан-бутановой фракции в метанол не наблюдается. При увеличении объемной концентрации  $NO_2$  в смеси с пропан-бутановым газом до  $\sim 5\%$  наблюдается максимальная концентрация образовавшегося метанола в водном растворе до  $\sim 2\%$  в емкости 11. Для демонстрации возможности протекания фото-автокаталитической конверсии алканов в метанол в видимой части спектра, используя фото-превращения молекулы  $NO_2$ , в качестве углеводородного сырья был использован пропан-бутановой фракции, а в качестве

источника излучения кальциевая лампа мощностью 20 Вт и система светофильтров, обеспечивающая полосу пропускания 410 – 440 нм на рис. 7.

Мощность лампы 20 вт. Как следует из результатов анализа концентрация метанола на уровне 1,5 % достигается при 2 – 3% содержании диоксида азота в реакционной смеси. Дальнейшее увеличение концентрации диоксида азота не приводит к увеличению концентрации образовавшегося метанола. Без облучения выход метанола = 0. Следует отметить, что кроме метанола, другие спирты, нитро-метан, алкил-нитрит, и другие кислородсодержащие продукты во всех представленных опытах обнаружены не были. Все это позволяет говорить о правильности изложенных выше теоретических представлений.

**5. Выводы.** Таким образом, в работе предложена принципиальная схема и теоретическое обоснование процесса окисления пропан-бутановой

смеси в метанол в воздушной парогазовой системе.  $(C_3H_8 + C_4H_{10}) + O_2 \rightarrow (H_2O; hv/NO_2) \rightarrow 2CH_3OH + (C_2H_4 + C_3H_6)$ . При наличии источника фотоизлучения ( $\lambda = 420$  нм) и фото-автокаталитической действия пары азотной кислоты. К основным преимуществам предлагаемого способа конверсии пропан-бутановой смеси в метанол следует отнести:

–простоту технологической схемы, так как метанол выходит из одного аппарата за один проход парогазовой смеси;

–процесс протекает при достаточно мягких условиях: при температуре парообразования воды и атмосферном давлении; сырьем являются широкодоступные реагенты ( $H_2O, HNO_3$ )

–продуктом реакции является водный раствор метанола, который не содержит других органических примесей. Все это, с учетом полученной ~ 10 % конверсии пропан-бутановой смеси в метанол, делает предложенный фото-автокаталитической способ чрезвычайно интересным для дальнейшего исследования с целью создания принципиально нового процесса вторичной переработки нефти.

#### Литература

1. Розовский, А. Я. Теоретические основы процесса синтеза метанола [Текст] / А. Я. Розовский, Г. И. Лин. – М.: Химия, –1990. –272с.
2. Shilov, A.E. Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes [Text] / A.E. Shilov, G.B. Shul'pin // – Dordrecht: «Kluwer Academic Publishers» –2000. – 232p.
3. Fokins, A. A. Selective alkane transformations via radicals and radical cations: Insight into the activation step from experimental theory / A.A. Fokins, P.R. Schreiner // Chem. Rev. –2002. –Vol. 102. –P. 1551–1593.
4. Арутюнов, Н. С. Окислительная конверсия метана успехи химии / Н. С. Арутюнов, Л. В. Крылов // успехи химии –2005, –Т. 74. –№ 12. –С. 1216–1274.
5. Целищев, А.Б. Анализ способов активации метана в «мягких» условиях / А.Б. Целищев, И.И. Захаров, М.Г. Лория, А.А. Иджабуджи // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. –№ 2. –С. 39–44.
6. Zakharov, I.I. The new pathway for methanol synthesis: Generation of methyl radicals from alkanes / I.I. Zakharov, A.A. Ijagbuji, A.B. Tselishev, M.G. Loria, R.N. Fedotov // Journal of Environmental Chemical Engineering. –2015. –№ 3. 405–412. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.08.008>.
7. Loria, M.G. Autocatalytic photo-oxidation process of  $C_3$ – $C_4$  fraction to methanol [Text] / M.G. Loria, A.A. Ijagbuji, A.B. Tselishev, I.I. Zakharov // Advanced Materials Research –2013. –Vol. 660, –P. 51–56.
8. Ijagbuji, A.A. A one-step conversion of propane and butane gas-fraction into methanol, *Chemical Engineering* № 89 (2015), –p. 36968 – 36979.
9. Экспериментальные значения термодинамических параметров взяты из базы данных [Электронный реурс]: <http://webbook.nist.gov/chemistry>.

#### References

1. Rozovskiy, A. Ya. Teoreticheskie osnovy protsessa sinteza metanola [Tekst] / A. Ya. Rozovskiy, G. I. Lin. – M.: Himiya, –1990. –272c.
2. Shilov, A.E. Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes [Text] / A.E. Shilov, G.B. Shul'pin // –Dordrecht: «Kluwer Academic Publishers» –2000. –232p.
3. Fokins, A. A. Selective alkane transformations via radicals and radical cations: Insight into the activation step from experimental theory / A.A. Fokins, P.R. Schreiner // Chem. Rev. –2002. –Vol. 102. –P. 1551–1593.
4. Arutyunov, V.S. Oxidative conversion of methane / V.S. Arutyunov, O.V. Krylov // Russian Chemicals –2005, –Т. 74. –№12. –С. 1216–1274.
5. Tselishev, A.B. Analiz sposobov aktivatsii metana v «myagkih» usloviyah / A.B. Tselishev, I.I. Zaharov, M.G. Loria, A.A. Idzhagbudzhi // Voprosy himii i himicheskoy tehnologi. – 2012. –№2. –С. 39–44.
6. Zakharov, I.I. The new pathway for methanol synthesis: Generation of methyl radicals from alkanes / I.I. Zakharov, A.A. Ijagbuji, A.B. Tselishev, M.G. Loria, R.N. Fedotov // Journal of Environmental Chemical Engineering. –2015. –№ 3. 405–412. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.08.008>.
7. Loria, M.G. Autocatalytic photo-oxidation process of  $C_3$ – $C_4$  fraction to methanol [Text] / M.G. Loria, A.A. Ijagbuji, A.B. Tselishev, I.I. Zakharov // Advanced Materials Research –2013. –Vol. 660, –P. 51–56.
8. Ijagbuji, A.A. A one-step conversion of propane and butane gas-fraction into methanol, *Chemical Engineering* № 89 (2015), –p. 36968 – 36979.
9. National Institute of Standards and Technology (NIST) database, USA. Available <http://webbook.nist.gov/chemistry>.

#### Целищев А. Б., Иджабуджи А. А., Лория М. Г., Федотов Р. Н. Роль диоксида азота в окислении пропан-бутанового газа в метанол

*В статье выполнен способ синтеза метанола из алканов (пропан-бутановой фракции). На основании этого анализа сделан вывод что для реализации процесса прямой конверсии пропан-бутановой фракции в метанол в воздушной паро-газовой системе под "мягких" условиях (температура = 100 °С, атмосферное давление P = 1 атм.) наиболее целесообразно использовать фотолиз OH-содержащих соединений. Анализ экспериментальных данных позволил сделать взвод о том, что в результате прямой конверсии алканов в метанол удается достичь степень конверсии ~10 % за один проход. На основании экспериментальных данных оценена эффективность использования для этой цели фотолиза. Приложенный фото – автокаталитически способ представляется чрезвычайно перспективным для создания принципиально нового производства метанола*

**Ключові слова:** гидроксильного радикала, пропан-бутановой фракции, метил-радикал, мягких-условиях, метанол.

#### Tselishev A. B., Ijagbuji A. A., Loria M. G., Fedotov R. N. NO<sub>2</sub>-Promoted oxidation of propane-butane gas into methanol

This study investigates the oxidative-conversion of propane-butane ( $C_3$ – $C_4$ ) fraction into methanol via a proposed vapor–gas system:  $C_3$ – $C_4 + O_2 + hv/HNO_3 \rightarrow 2CH_3OH + C_2H_4 + C_3H_6$ . Experiments were performed by feeding propane-

butane fraction, oxygen, and nitric-acid into a photo-chemical reactor under mild conditions at a temperature of 100<sup>0</sup>C, an atmospheric pressure (P = 1 atm.), visible-light excitation at a wavelength  $\lambda = 420$  nm, and under the influence of nitric-acid. The major products are methanol, ethylene and propylene.

**Keywords:** hydroxyl radical, alkane-activation, methyl-radical, quantum-chemical calculations, methanol.

**Целищев Алексей Борисович** – к.т.н., доцент, Кафедры компьютерно-интегрированных систем управления, Технологического института Восточноукраинского национального университета имени Владимира Даля (м. Северодонецк). [atp00@ukr.net](mailto:atp00@ukr.net)

**Лорія Марина Геннадієвна** – к.т.н., доцент, Кафедры Кафедры электрических аппаратов, Технологического института Восточноукраинского национального университета имени Владимира Даля (м. Северодонецк). [atp01@ukr.net](mailto:atp01@ukr.net)

**Иджагбуджи Айдежи Адебайо** – Аспирант кафедры технологии неорганических веществ, и экологии, Технологического института Восточноукраинского национального университета имени Владимира Даля (м. Северодонецк). [dejijagbuji@yahoo.com](mailto:dejijagbuji@yahoo.com)

**Федотов Роман Николаевич** – Аспирант кафедры технологии неорганических веществ, и экологии, Технологического института Восточноукраинского национального университета имени Владимира Даля (м. Северодонецк). [deadweasel@mail.ru](mailto:deadweasel@mail.ru)

*Рецензент:* **Суворін О.В.** – д.х.н., професор

Статья подана 20.11.2015