

Технический уровень пиролизного производства

Существующие мощности установок пиролиза составляют 112,9 млн т/год по этилену или 100% мирового производства и ~39 млн т/год по пропилену или 67% мирового производства. Рост потребления этилена в год составляет 4,9%, пропилена – 4,7%. Однако технический уровень пиролизного производства оставляет желать лучшего. Основные подходы к модернизации можно свести к следующему: а) максимальное использование существующего оборудования; б) увеличение производительности отдельных аппаратов путём их модификации или монтажа дополнительного оборудования; в) модификация технологии, подключение новых технологических узлов; г) разгрузка секции разделения продуктов за счёт изменения свойств и состава сырья, возвратных потоков и структуры выходов продуктов пиролиза. Какие можно сделать выводы, базирующиеся на совокупности технологических, экономических, научно-технических данных и предложить возможные пути решения существующих проблем.

Выводы и рекомендации

1) Одним из наиболее актуальных направлений научно-технического прогресса является разработка новых и совершенствование известных катализаторов и каталитических систем. На данном этапе развития процесс пиролиза углеводородного сырья в трубчатых печах в присутствии водяного пара остаётся единственным методом широко освоенным в промышленности. Такие способы получения олефинов, как пиролиз на твёрдом носителе, в высокотемпературном газообразном потоке, в расплавах металлов, окислительный пиролиз не получили промышленного применения из-за сложности реализации конструктивного решения. Хотя имеются, и мировой опыт это подтверждает, опытно-промышленные установки и научные наработки в данной области. Наиболее перспективными вариантами, как нам представляется, являются каталитический пиролиз и инициированный пиролиз углеводородов с использованием водорода в качестве инициатора в присутствии водяного пара.

2) Проблема снижения потерь мономеров в виде термополимеров – одна из сложных и актуальных в нефтехимической промышленности. Выбор ингибиторов и ингибирующих композиций термополимеризации должен диктоваться только экономическими, технологическими или экологическими соображениями. Часто каждое предприятие отрасли старается решить проблему ингибирования, исходя из ассортимента более дешёвых и доступных, нередко имеющих только на данном предприятии или в данном регионе химических веществ. Вследствие этого решение по подбору ингибитора термополимеризации для конкретного предприятия должно приниматься только исходя из наиболее доступных и экономически целесообразных для данного региона соединений.

3) Важнейшим условием развития нефтехимической отрасли является обеспеченность сырьевой базой. Развитие нефтехимической промышленности в более отдалённой перспективе следует ориентировать на проведение масштабной структурной перестройки сырьевой базы за счёт более широкого вовлечения в переработку ценных углеводородов природного газа, увеличение доли которого может увеличиться с 25% до 31-41% в 2020 г. Расширение сырьевой базы этиленовых производств без значительных дополнительных капиталовложений и изменения технологической схемы может быть осуществлено за счёт привлечения в переработку стабильных прямогонных бензинов газоконденсатного происхождения. Второе направление – это необходимость повышения глубины переработки нефти до 75-85%. Привлечение в процесс пиролиза тяжёлых нефтяных фракций, вплоть до вакуумного газойля и мазута расширит сырьевую базу и обеспечит НХЗ гибкость по сырью.

4) Необходимо проводить реконструкцию этиленовых производств в несколько этапов во время капитального ремонта, не останавливая основные производства этилена. Это увеличит объём выпуска этилена, и уменьшит энергоёмкости до 40% и удельного потребления сырья до 15%, что также решит проблему загрузки НХЗ углеводородным сырьём.

УДК 542.913

Л.А. Леонова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск, Россия*

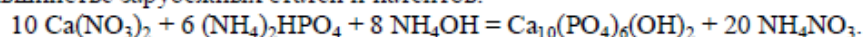
ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА

В работе приведен расчет термодинамики реакций синтеза гидроксипатита. Методом сравнительного расчета были ранее определены термодинамические характеристики: энтальпия и энтропия гидроксипатита и энтропия гидроортофосфата аммония, которые отсутствуют в

справочной литературе. Установлено, что реакции образования гидроксиапатита протекают необратимо в диапазоне температур 298–378 К.

На сегодняшний день система Са–Р, в частности гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА), является предметом обширного исследования как материала имплантата и покрытия. ГА – встречающийся в природе минерал и преобладающий минеральный компонент кости и эмали зуба. При создании биосовместимых материалов в основном используют порошки естественного гидроксиапатита различного стехиометрического и гранулометрического состава, с разной морфологией [1]. Они обладают не только прекрасной биосовместимостью, но и способностью легко рассасываться в костной ткани, активно стимулируя при этом костеобразование, что дает возможность использовать эти материалы для изготовления эндопротезов. При этом нет необходимости последующего удаления его из тела больного.

Синтетический гидроксиапатит так же применяют для эт. Его получают в ходе твёрдофазного синтеза, гидротермальными или растворными методами. В настоящее время, несмотря на большое количество литературных источников [1-6] по методам синтеза различных форм ГА, на стадии реального внедрения этих методов в производственную практику остро встает задача выбора метода синтеза и идентификации биоактивных форм ГА [5]. Среди методов синтеза выделяют «классический» способ получения ГА осаждением из растворов [6], который с теми или иными изменениями приводится в большинстве зарубежных статей и патентов:



Для теоретического обоснования процесса, определения равновесного выхода готового продукта применяют термодинамические методы, которые позволяют определить направление реакции в рассматриваемой системе при заданных условиях (температуре, давлении и концентрациях) [7].

Термодинамические параметры реакций определяются свойствами веществ, участвующих в реакции. Расчет термодинамических характеристик в стандартном состоянии: энергии Гиббса и константы равновесия реакции – может быть проведен по известной методике [7, 8].

Основной проблемой при проведении термодинамического анализа реакции является отсутствие в справочной литературе значений энтропии гидроортофосфата аммония и энтальпии и энтропии гидроксиапатита. Поэтому предварительно был проведен приближенный расчет [9] выше-названных значений для стандартных условий по методикам сравнительного расчета, приведенным в [7, 8]. Термодинамические параметры веществ, участвующие в классической реакции синтеза гидроксиапатита сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Термодинамические параметры исходных веществ и продуктов реакции получения гидроксиапатита в стандартном состоянии

Вещество	Энтальпия $-\Delta H^\circ_{298}$, кДж/моль	Энтропия S°_{298} , Дж/моль К	Энергия Гиббса, $-\Delta G^\circ_{298}$, кДж/моль	Удельная теплоёмкость, C°_p , Дж/моль К	Литера- тура
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	938	193	743	149,3	[10]
NH_4OH	361	166	254	-	[10]
NH_4NO_3	366	151	184	139	[10]
H_2O	286	70	237	75,2	[10]
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1566	189*	-	-	[11]
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	13360*	853,5*	-	-	-
	13439**	778,2**	-	770,2**	[12]

* – расчетные данные;

** – экспериментальные данные.

Также был проведен расчет константы равновесия реакции образования ГА в диапазоне температур 298–368 К по формуле Улиха [7]. Результаты расчета сведены в таблицу 2.

Таблица 2

Результаты термодинамического расчета реакции синтеза гидроксиапатита по реакции
 $10 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 6 (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 8 \text{NH}_4\text{OH} = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 20 \text{NH}_4\text{NO}_3$

Температура, К	Энтальпия $-\Delta H^{\circ}_{298}$, кДж/моль	Энтропия $-\Delta S^{\circ}_{298}$, Дж/моль К	Энергия Гиббса, $-\Delta G^{\circ}_{298}$, кДж/моль	$\lg K_p$	K_p
298	532	98,5	502,6	88,2	$1,58 \cdot 10^{88}$
318				82,7	$0,5 \cdot 10^{83}$
338				77,8	$0,58 \cdot 10^{78}$
358				73,4	$2,5 \cdot 10^{73}$

Так как получение синтетического гидроксиапатита возможно другими методами, были проведены расчеты термодинамических характеристик наиболее распространённых реакций, используемых при синтезе ГА [1]. Термодинамические характеристики исходных веществ и продуктов реакции и результаты расчётов приведены в таблицах 3 и 4, соответственно.

Таблица 3

Термодинамические параметры исходных веществ и продуктов реакции получения гидроксиапатита в стандартном состоянии [10, 11]

Вещество	Энтальпия $-\Delta H^{\circ}_{298}$, кДж/моль	Энтропия S°_{298} , Дж/моль К	Энергия Гиббса, $-\Delta G^{\circ}_{298}$, кДж/моль	Удельная теплоёмкость, C°_p , Дж/моль К
CaCO ₃	1207	88	1127	82,3
Ca ₂ P ₂ O ₇	3333	189	3126	-
Ca(OH) ₂	985	83	897	87,5
CaO	635	40	604	42,0
(NH ₄) ₂ HPO ₄	1566	189*	-	-
H ₃ PO ₄	1288	158	1143	106,1
H ₂ O _ж	286	70	237	75,299
H ₂ O _г	242	189	229	-
CO ₂	393	214	394	37,11
NH ₃ _г	46	192	16	35,6
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	-13360*	853,5*	-	-

* – расчетные данные.

Таблица 4

Результаты термодинамического расчета реакций синтеза гидроксиапатита

Температура, К	Энтальпия $-\Delta H^{\circ}_{298}$, кДж/моль	Энтропия ΔS°_{298} , Дж/моль К	Энергия Гиббса, $-\Delta G^{\circ}_{298}$, кДж/моль	$\lg K_p$	K_p
$10\text{CaCO}_3_{\text{тв}} + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4_{\text{тв}} = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2_{\text{тв}} + 10\text{CO}_2_{\text{г}} + 12\text{NH}_3_{\text{г}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$					
298	3303	3278,2	4279,84	751,1	$1,26 \cdot 10^{751}$
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$					
298	614	61,2	502,6	111	$0,89 \cdot 10^{111}$
318				104	$0,94 \cdot 10^{104}$

338				97,8	$0,66 \cdot 10^{98}$
358				92,4	$2,3 \cdot 10^{92}$
$10 \text{Ca(OH)}_2 + 6 \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 18 \text{H}_2\text{O}$					
298	1009	260,2	1086,54	190,7	$0,47 \cdot 10^{191}$

По результатам термодинамического расчета, представленного в таблицах 2 и 4, можно сделать следующие выводы: реакции синтеза ГА характеризуются большими отрицательными значениями энтальпий ($-\Delta H^\circ_{298}$) и высокими значениями констант равновесия в интервале температур 25–85 °С, что свидетельствует о том, что равновесие реакций самопроизвольно необратимо сдвинуто в сторону образования гидроксиапатита.

Приведенная методика термодинамического анализа, апробированная на примере гидроксиапатита, может быть использована для расчёта сложных комплексных соединений, в том числе и неорганических полимеризованных систем.

Список использованных источников

1. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Достижения в области керамических материалов // Российский химический журнал. – 2000. – Т. 94. – № 6. – ч. 2 – С. 32-46.
2. Фомин А.С., Баринов С.М., Иевлев В.М., Фадеева И.В., Комлев В.С., Белоногов Е.К., Тураева Т.Л. Наноразмерный гидроксиапатит, синтезированный осаждением в растворе желатина. // Доклады академии наук – 2006. – Т. 411. – № 3. – С. 348–351.
3. Орловский В.П., Комлев В.С., Баринов С.М. Гидроксиапатит и керамика на его основе. // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – № 10. – С. 1159-1172.
4. Сафронова Т.В., Шехирев М.А., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Керамические материалы на основе гидроксиапатита, полученные из растворов различной концентрации // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43. – № 8. – С. 1005-1014.
5. Цубер В.К., Лесникович Л.А., Кулак А.И., Трофимова И.В., Петров П.Т., Трухачева Т.В., Коваленко Ю.Д., Красильникова В.Л. Синтез, идентификация и определение примесей в биоактивном гидроксиапатите. // Химико-фармацевтический журнал. – 2006. – Т.40. – № 8. – С. 48-51.
6. Руководство по неорганическому синтезу: В 6 т. / Под ред. Г. Брауэра. Пер. с нем. – М.: Мир. – 1985. – Т. 2. – 657 с.
7. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 519 с.
8. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 584 с.
9. Гузеева Т.И., Леонова Л.А. Термодинамический анализ синтеза гидроксиапатита / Гузеева Т.И., Леонова Л.А., Том. политехн. ун-т, – Томск, 2009, – 12 с.: ил. – Библиогр.: 28 назв. – Рус. – Деп. в ВИНТИ 18.06.09, № 381-В2009.
10. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. – М.: Химия. –1987. – 320 с.
11. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник: Справ. изд./ Под ред. Потехина А.А. и Ефимова А.И. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.
12. Egan E.P., Wakefield Z.E., Elmore K.L. Low-temperature Heat Capacity and Entropy of hydroxyapatite. // American Chemical Society. – 1951. – № 73. – p. 5579-5580.

УДК 547.38.61

А.А. Исламутдинова, А.М. Мунасыпов

Филиал ГОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет
г. Стерлитамак, Россия

СИНТЕЗ АЗОТ-,ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО СОЕДИНЕНИЯ С ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ

Синтезировано новое азот-,фосфорсодержащее соединение, обладающее активностью относительно патогенных, условно-патогенных и санитарно-показательных микроорганизмов и их