

УДК 547.261+547.024+ 661.721.43  
DOI: 10.15587/1729-4061.2015.55907

## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ ПРОПАН- БУТАНОВОГО ГАЗА В МЕТАНОЛ

**А. Б. Целищев**

Кандидат технических наук, доцент  
Кафедра компьютерно-интегрированных систем управления\*\*  
E-mail: atp00@ukr.net

**М. Г. Лория**

Кандидат технических наук, доцент  
Кафедра электрических аппаратов\*\*  
E-mail: atp01@ukr.net

**П. И. Елисеев**

Кандидат технических наук, доцент  
Кафедра оборудования химических предприятий\*\*

**В. А. Носач**

Кандидат технических наук, доцент, научный консультант  
ОАО «Оргхим»  
пр. Гвардейский, 32, г. Северодонецк,  
Луганская обл., Украина, 93411

**А. А. Иджагбуджи**

Аспирант\*  
E-mail: dejijagbujji@yahoo.com

**Р. Н. Федотов**

Аспирант\*  
E-mail: deadweasel@mail.ru

\*Кафедра технологии неорганических веществ, и экологии\*\*  
\*\*Технологический институт Восточноукраинского  
национального университета им. Владимира Даля  
ул. Донецкая, 43, г. Северодонецк, Украина, 93400

*Розроблено спосіб синтезу метанолу з алканів з використанням динамічної кавітації перекису водню, який характеризується простотою і достатньою ефективністю. В основу способу покладено взаємодію гідроксильного радикала з пропан-бутановим (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) газом з утворенням пропіл- і бутіл- радикалів і подальшим отриманням метанолу та розробці на їх основі нової технології неповного окислення алканів в метанол в «м'яких» умовах*

*Ключові слова: гідроксильний радикал, пропан-бутановий газ, метил-радикал, кавітація, метанол*

*Разработан способ синтеза метанола из алканов с использованием динамической кавитации перекиси водорода, который характеризуется простотой и достаточной эффективностью. В основу способа положено взаимодействие гидроксильного радикала с пропан-бутановым (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) газом с образованием пропил- и бутіл- радикалов и последующим получением метанола и разработке на их основе новой технологии неполного окисления алканов в метанол в «мягких» условиях*

*Ключевые слова: гидроксильный радикал, пропан-бутановый газ, метил-радикал, кавитация, метанол*

### 1. Введение

Стремительно растущая цена на углеводородное сырье для промышленных предприятий Украины заставляет пересмотреть отношение к использованию углеводородов в качестве топлива. По мнению многих экспертов, тепловая энергия должна получаться из восстанавливаемых источников энергии. Углеводородное же сырье должно идти на нужды органического синтеза, то есть для получения синтетических продуктов, таких как метанол, уксусная кислота, синтетические масла, пластмасса и др. Такой подход позволит повысить эффективность использования углеводородного сырья на предприятиях Украины.

При добыче нефти, в том числе и на украинских месторождениях, выделяется большое количество попутного газа, который представляет собой смесь пропана и бутана (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>). Из-за отсутствия возможности

переработки на месте добычи, в большинстве случаев попутный газ сжигается на факельной установке. С другой стороны, при термической переработке нефти и нефтепродуктов также выделяется значительное количество пропан-бутанового газа. В некоторых случаях пропан-бутановый газ используется для синтеза полипропилена, а основное его количество сжигается или реализуется как топливо.

Использование пропан-бутанового газа в качестве сырья для получения продуктов органического синтеза, например, метанола, является очень перспективным. Основной проблемой использования алканов, в том числе и пропан-бутанового газа в качестве сырья нефтехимической промышленности, является их химическая «пассивность». Процесс активации алканов требует большого количества энергии и во многом определяет низкие экономические показатели большинства химических и нефтехимических

производств. Поиск эффективных путей активации алканов в «мягких» условиях (под мягкими условиями в работе понимаются такие: температура ~100 °С, давление от атмосферного и выше) является важной и актуальной задачей. Ее решение позволит синтезировать ряд важнейших химических продуктов таких, например, как метанол, более простым и эффективным способом по сравнению с традиционным. Таким образом, предлагаемый способ позволит эффективно использовать не используемые ранее дополнительные источники сырья. А это в свою очередь не только принесет прямую прибыль, но и снимет ряд экологических проблем.

## 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Анализ научных и патентных работ по переработке алканов 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 алканов [1–6]. Активацию алканов можно осуществить непосредственным подводом энергии к молекуле алкана (высокие температуры, давление) либо через взаимодействие с другой реакционно-активной частью. В работе [7] показано, что одним из эффективных активаторов молекулы алкана является гидроксильный радикал. Из сказанного следует, что центр исследования должен быть сосредоточен на поиске и реализации эффективного источника гидроксильных радикалов. Интересным и перспективным с точки зрения промышленной реализации является способ получения гидроксильного радикала путем динамической кавитации водного раствора перекиси водорода [8]. Энергетические воздействия, которые возникают в случае гидродинамической кавитации, существенно меньше, чем в случае ультразвуковой кавитации. Его недостаточно для эффективного протекания процесса гомолитической диссоциации воды, однако, вполне достаточно для диссоциации перекиси водорода HO–OH [2]. Гидродинамическая кавитация, комбинированная с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ранее использовалась для инициирования радикально-цепных реакций окисления растворенных в воде органических субстратов [3, 4].

В работе [8], что результатом взаимодействия молекулы алкана, гидроксильного и метильного радикалов является метанол.

Данный способ переработки, очевидно, будет иметь целый ряд преимуществ:

- процесс протекает при невысоких внешних температурах и давлениях;
- весь технологический процесс может быть проведен в одном аппарате, простота аппаратного оформления и др.

## 3. Цель и задачи исследования

Цель работы – разработка технологических основ кавитационного способа переработки пропан-бута-

нового газа в метанол на основе реакций с гидроксильным радикалом и технологии, реализующей эти процессы, которая характеризуется простой технологической схемой и аппаратного оформления, низкой энергоемкостью, и улучшенными технико-экономическими и экологическими показателями.

Поставленная цель достигается путем решения следующих задач:

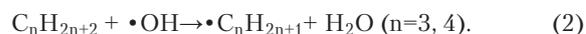
- теоретическое обоснование реализуемости процесса;
- определение условий протекания процесса;
- расчет параметров реакционного аппарата;
- разработка технологической схемы, реализующей предлагаемый процесс.

## 4. Механизм процесса кавитационного преобразования пропан-бутанового газа в метанол

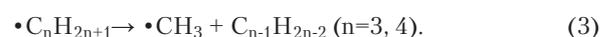
Процесс преобразования пропана и бутана в метанол кавитационным способом происходит в четыре этапа. На первом этапе перекись водорода под действием динамической кавитации разлагается на два радикала •ОН.



При взаимодействии сгенерированного •ОН-радикала с молекулой алкана образуется алкильный радикал и молекула воды:



Последующий гомолитический разрыв C–C связи алкильного радикала с образованием молекулы алкана и метильного радикала является хорошо известным радикально-цепным процессом в термическом крекинге [4]. В условиях нашего процесса селективность образования радикалов •CH<sub>3</sub> близка к 100 %:



Закрывает цикл реакция синтеза метанола.



Таким образом, продуктами переработки пропана (бутана) кавитационным способом являются метанол и этилен (бутилен).

Результаты квантово-химического моделирования реакции синтеза метанола (4) приведены в табл. 1.

Анализируя результаты квантово-химических расчетов, можно сделать вывод о том, что финальная реакция синтеза метанола (4) является термодинамически разрешенной – энергия Гиббса составляет  $D_r G_{298}^0 = -433,0$  кДж, а энергия активации данной реакции  $E_a = -8,33$  кДж/моль. Приведенный расчет подтверждает, что предложенный механизм является наиболее вероятным при проведении этого процесса.

Следующей естественной задачей работы по реализации предлагаемого процесса является разработка оптимальных условий проведения процесса с последующей разработкой его аппаратного оформления.

Таблица 1

Результаты квантово-химического DFT расчета полной энергии  $E_{total}$ , энергии нулевых колебаний  $E_0$  и абсолютной энтропии  $S^0_{298}$  для основного состояния молекул, а термодинамических величин  $\Delta_r G^0_{298}$ ,  $\Delta_r H^0_{298}$  и  $\Delta_r S^0_{298}$  для реакции (4)

Молекулярная Система (электронное состояние)	V3LYP/6-311++G(3df,3pd)			Экспериментальные значения	
	Полная энергия $E_{total}$ (ат. ед.)	Энергия нулевых колебаний $E_0$ (кДж/моль)	$S^0_{298}$ Дж/моль·К	$S^0_{298}$ Дж/(моль·К)	$D_r H^0_{298}$ кДж/моль
$\cdot CH_3$ ( $^2A_1$ )	-39,8583566	78,0 (0)	194,3	194,2	+145,7
+	-75,7662449	22,2 (0)	178,1	183,7	+38,99
$\cdot OH$ ( $^2\Pi$ )	$E_a = -8,33$	134,1 (0)			
↓	кДж/моль				
$CH_3OH$ ( $^1A'$ )	-115,774320		238,7	239,9	-201,0
$D_r G^0_{298} =$	$D_r H^0_{298} =$		$D_r S^0_{298} =$	$D_r S^0_{298} =$	$D_r H^0_{298} =$
-433,0 кДж	-185,6 кДж		+133,8 Дж/К	+133,8 Дж/К	-385,7 кДж

### 5. Описание лабораторной установки

Для реализации предложенного способа синтеза метанола предлагается кавитационный реактор (рис. 1). Реактор состоит из верхней и нижней части – 1 и 2, которые соединены между собой при помощи фланцевого соединения 3. В верхней части реактора расположен входной патрубок 4 линии высокого давления, по которому в реактор подается раствор перекиси водорода. На форсунке 5 раствор перекиси водорода дросселируется до давления, при котором начинается процесс кавитации. Кавитированный таким образом поток направляется на конусное препятствие 6, на котором за счет деформации потока происходит вторая волна кавитации. Пропан-бутановый газ также подается в верхнюю часть реактора по патрубку 11. В верхней части реактора 1 протекают реакции гидроксильного радикала с углеводородами. Далее реакционная смесь через сетчатую решетку 7 и диффузор 8 собирается в нижней части реактора 2.

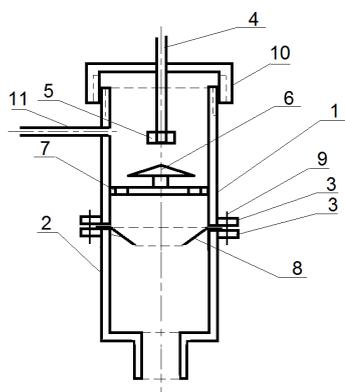


Рис. 1. Кавитационный реактор обработки углеводородов: 1, 2 – верхняя и нижняя часть реактора; 3 – фланцевое соединение; 4 – входной патрубок линии высокого давления; 5 – форсунка; 6 – конусное препятствие; 7 – сетчатая решетка; 8 – диффузор; 9 – шпилька; 10 – крышка; 11 – штуцер.

Основная задача при проектировании реактора – расчет формы и размеров форсунки 5. Форсунка представляет собой дозвуковое сопло Лавала [5]. Для того, чтобы рассчитать диаметр отверстия в форсунке, следует определить скорость движения реакционной сме-

си через сопло. Для этого воспользуемся уравнением Навье-Стокса, записанным таким образом [6]:

$$P_1 + \frac{\rho v_1^2}{2} = P_2 + \frac{\rho v_2^2}{2}, \tag{5}$$

где  $P_1, P_2$  – давление до форсунки и после нее, Па;  $v_1, v_2$  – скорость потока до форсунки и после нее, м/с;  $\rho$  – плотность потока, кг/м<sup>3</sup>.

Из уравнения (5) выразим зависимость давления  $P_2$  от скорости потока после форсунки  $v_2$ .

$$P_2 = P_1 + \rho \frac{v_1^2 - v_2^2}{2}. \tag{6}$$

График зависимости  $P_2(v_2)$  приведен на рис. 2.

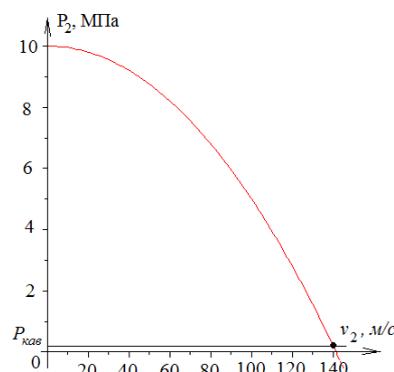


Рис. 2. Зависимость давления  $P_2$  от скорости  $v_2$  потока после форсунки

Как следует из анализа приведенной зависимости, при скорости потока более 140 м/с, давление после форсунки достигает значения, при котором в потоке раствора перекиси водорода начинается кавитация. Это значение скорости позволяет вычислить значение внутреннего диаметра форсунки. Оно составляет величину ~0,7 мм при давлении  $P_1 = 16$  МПа и расходе реакционной смеси ~5 л/мин.

На основе разработанного реактора была предложена схема лабораторной установки, которая представлена на рис. 3. Разработанная установка обеспечивает производительность по раствору перекиси водорода до 5 л/мин, расход пропан-бутанового газа – до 50 л/мин, давление – до 30 МПа.

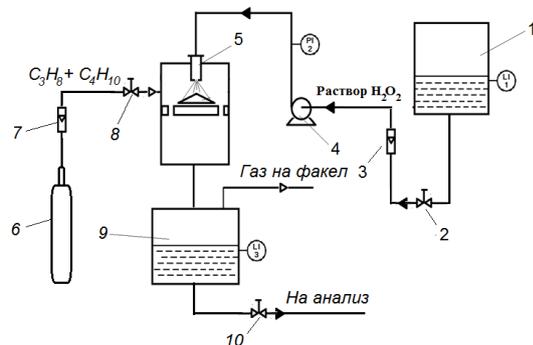


Рис. 3. Схема лабораторной установки, работающей по кавитационному принципу: 1 – емкость с раствором перекиси водорода; 2 – насос высокого давления; 3, 8, 10 – регулирующий вентиль, 4, 7 – ротаметр, 5 – форсунка, 6 – баллон с пропан-бутановым газом; 9 – емкость для продуктов реакции

Установка работает следующим образом (рис. 3). Раствор перекиси водорода заданной концентрации из емкости 1 через регулирующий вентиль 2 и ротаметр 3 насосом высокого давления 4 подается в кавитационный реактор. Жидкость с давлением до 30 МПа и расходом до 5 л/мин попадает на форсунку 5. В форсунке (соп-ло) происходит преобразование статического давления потока в динамический напор, что приводит к возникновению кавитации в потоке жидкости. Пропан-бутановый газ подается в реактор из баллона 6 через ротаметр 7 и регулирующий клапан 8. В реакторе проходят процессы по уравнениям (1)–(4). С выхода реактора продукты реакции отводятся в приемную емкость 9, откуда в последствии отбираются на анализ через вентиль 10. В случае если степень превращения пропан-бутанового газа низка, он может быть повторно направлен на вход технологической схемы. Анализ жидких и газообразных продуктов реакции проводится хроматографическим методом с использованием приборов ЛХМ, Цвет 500.

## 6. Анализ экспериментальных данных

Для определения эффективности работы генератора ОН радикалов на основе процесса кавитации раствора перекиси водорода, в качестве базового взят эксперимент, в котором концентрация перекиси водорода равна 0, т. е. процесс кавитации воды. Из анализа экспериментальных данных следует, что при кавитации воды концентрация метанола, который получается в процессе, составляет ~ 0,002 %. Введение перекиси водорода в воду перед кавитатором до концентрации 33 % приводит к ощутимому увеличению концентрации образовавшегося метанола. Экспериментальная зависимость концентрации образовавшегося метанола от концентрации перекиси водорода в водном растворе при различных давлениях приведена на рис. 4. Так при концентрации перекиси 20 % концентрация метанола составила 0,8 %, а при концентрации 33 % – ~1 %. Следует отметить, что при давлении меньше 9 МПа образование метанола не происходит. Объясняется это тем, что при этих условиях в потоке раствора перекиси водорода не наблюдается кавитации и, следовательно, не образуются гидроксильные радикалы. При

увеличении давления перед форсункой до ~20 МПа для растворов перекиси водорода с концентрацией до 33 % происходит рост концентрации образовавшегося метанола в следствие возрастания количества образовавшихся гидроксильных радикалов. Все полученные характеристики имеют максимум концентрации при давлении ~ 19–20 МПа.

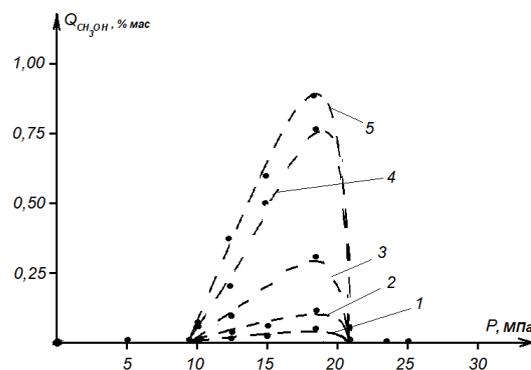


Рис. 4. Зависимость концентрации образовавшегося метанола от давления: 1 –  $Q(\text{H}_2\text{O}_2)=0\%$ ; 2 –  $Q(\text{H}_2\text{O}_2)=3\%$ ; 3 –  $Q(\text{H}_2\text{O}_2)=5\%$ ; 4 –  $Q(\text{H}_2\text{O}_2)=20\%$ ; 5 –  $Q(\text{H}_2\text{O}_2)=33\%$

Последующее увеличение давления приводит к отрицательному результату – концентрация уменьшается. Происходит это из-за того, что при увеличении давления более 20 МПа в жидкости, при ее дросселировании, начинается процесс кипения. При давлении более 23 МПа вся жидкость после форсунки превращается в пар без эффекта кавитации. Следовательно, не происходит образования гидроксильных радикалов и, как следствие, метанола.

Результаты хроматографического анализа показали, что другие спирты, кроме метанола, и органические соединения в жидких продуктах реакции не обнаружены. Это полностью подтверждает результаты квантово-химических расчетов.

## 7. Обсуждение результатов исследования кавитационного способа переработки пропан-бутанового газа в метанол

Анализируя полученные результаты исследования, констатируем, что в процессе переработки пропан-бутанового газа кавитационным способом образуется метанол. Исследования показали, что использование кавитации раствора перекиси водорода в качестве генератора ОН радикалов по сравнению с кавитацией воды позволяет более чем в 1000 раз увеличить концентрацию образовавшегося метанола. Полученные данные подтвердили предложенный на основе квантово-химических расчетов механизм процесса. Доказательством этого является высокая селективность (близкая к 100 %) процесса получения метанола из пропан-бутанового газа. Степень конверсии пропан-бутанового газа составляет до 10 % за один проход газа через реактор.

Радикальный характер процесса определяет высокую скорость протекания реакций. Это позволяет, с

точки зрения аппаратного оформления, проводить его в одном аппарате. С точки зрения технологии параметры процесса являются вполне достижимыми в промышленных условиях. В целом технологическая схема характеризуется простотой и малым количеством стандартно выпускаемых аппаратов.

Принципиальным достоинством предлагаемого способа является:

- отсутствие стадии получения синтез-газа (конверсии углеводородов);
- отказ от очистки синтез-газа;
- отказ от использования катализаторов;
- отказ от высокопотенциальных источников энергии (пар высокого давления и др.);
- способ не критичен к составу исходного углеводородного сырья.

К недостаткам предложенного способа следует отнести факт получения метанола в виде водного раствора низкой концентрации (порядка 4 %), что подразумевает последующие стадии его выделения.

## 8. Выводы

Предложен способ синтеза метанола из пропан-бутанового газа с использованием динамической

кавитации перекиси водорода, который характеризуется простотой и достаточной эффективностью. В основу способа положено взаимодействия гидроксильного радикала с пропаном и бутаном с образованием пропилов- и бутил- радикалов и последующим получением метанола и разработке на их основе новой технологии неполного окисления пропана и бутана в метанол.

Предложен, теоретически обоснован и экспериментально подтвержден механизм процесса конверсии пропана и бутана в метанол.

Предложен алгоритм расчета конструктивных параметров форсунки кавитационного реактора и разработан кавитационный реактор и технологическая схема.

Исследован диапазон параметров протекания процесса и выделены области их оптимальных значений: концентрация перекиси водорода ~20 %, давление перед форсункой 19–20 МПа. Это обеспечило ~10 % степень конверсии пропан-бутанового газа в метанол за один проход через реактор.

Все сказанное позволяет утверждать, что продолжение исследований по созданию стационарной и мобильной установок переработки пропан-бутанового газа в метанол кавитационным способом целесообразны и перспективны.

## Литература

1. Розовский, А. Я. Теоретические основы процесса синтеза метанола [Текст] / А. Я. Розовский, Г. И. Лин. – М.: Химия, 1990. – 272 с.
2. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза [Текст]: учебник / Н. Н. Лебедев. – М.: Химия, 1988. – 592 с.
3. 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. – 232 p.
4. Fokins, A. A. Selective alkane transformations via radicals and radical cations: Insight into the activation step from experimental theory [Text] / A. A. Fokins, P. R. Schreiner // Chemical Reviews. – 2002. – Vol. 102, Issue 5. – P. 1551–1594. doi: 10.1021/cr000453m
5. Арутюнов, Н. С. Окислительная конверсия метана успехи химии [Текст] / Н. С. Арутюнов, Л. В. Крылов // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 12. – С. 1216–1274.
6. Zamilov, M. F. Investigation of hydrodynamic cavitation as a means of natural crude oil and synthetic biofuel upgrading [Text] / M. F. Zamilov, S. Godin // Quantum Potential Corporation. – 2012. – P. 1–21.
7. Целищев, А. Б. Физико-химические основы фото-автокаталитического процесса окисления метана в метанол [Текст] / А. Б. Целищев, О. И. Захарова, М. Г. Лория, И. И. Захаров // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 43–55.
8. Целищев, А. Б. Анализ способов активации метана в «мягких» условиях [Текст] / А. Б. Целищев, И. И. Захаров, М. Г. Лория, А. А. Иджаббуджи // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 2. – С. 39–44.
9. Zakharov, I. I. The new pathway for methanol synthesis: Generation of methyl radicals from alkanes [Text] / I. I. Zakharov, A. A. Ijagbuji, A. B. Tselishev, M. G. Loriya, R. N. Fedotov // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2015. – Vol. 3, Issue 1. – P. 405–412. doi: 10.1016/j.jece.2014.08.008
10. Целищев, А. Б. Анализ физико-химических методов получения гидроксильного радикала [Текст] / А. Б. Целищев, М. Г. Лория, И. И. Захаров // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2011. – № 65. – С. 111–124.
11. Асеев, Д. Г. Детектирование ОН радикалов в процессе гидродинамической кавитации и в сонореакторе люминесцентными методами [Текст]: тез. XXIII симпозиума / Д. Г. Асеев, Р. М. Кенжин, В. О. Стояновский, А. А. Батоева, А. М. Володин // Современная химическая физика. – Туапсе (Россия): Из-во МГУ, 2011. – С. 81–83.
12. Целищев, А. Б. Моторные топлива: кавитационный способ повышения их качества [Текст] / А. Б. Целищев, И. И. Захаров, М. Г. Лория, А. А. Иджаббуджи, П. И. Елисеев, В. А. Носах // Хімічна промисловість України. – 2014. – Т. 121, № 2. – С. 39–42.
13. Loriya, M. G. Autocatalytic photo-oxidation process of C3–C4 fraction to methanol [Text] / M. G. Loriya, A. A. Ijagbuji, A. B. Tselishev, I. I. Zakharov // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 660. – P. 51–56. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.660.51
14. NIST Chemistry : WebBook [Electronic resource]. – Available at : <http://webbook.nist.gov/chemistry>
15. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика [Текст] / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1986. – Т. 6: Гидродинамика. – С. 503–506.
16. Абрамович, Г. Н. Прикладная газовая динамика [Текст] / Г. Н. Абрамович. – М.: Наука, 1991. – 600 с.
17. Han, L. V. Effect of the addition of nitrogen dioxide on the gas-phase partial oxidation of methane with oxygen under normal pressure [Text] / L. V. Han, S. Tsubota, M. Harula // Chemistry Letters. – 1995. – Vol. 24, Issue 10. – P. 931–932. doi: 10.1246/cl.1995.931
18. Taylor, C. E. Methane conversion via photo-catalytic reaction [Text] / C. E. Taylor // Catalysis Today. – 2003. – Vol. 84, Issue 1–2. – P. 9–15. doi: 10.1016/s0920-5861(03)00295-5