

УДК 661.721.42

<https://doi.org/10.24411/2310-8266-2018-10302>

Повышение эффективности производства метанола путем утилизации продувочного газа

М.Х. Сосна, К.А. Заволокин, А.А. Хаманова

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 119991, Москва, Россия

E-mail: dr.michael.sosna@gmail.com

ORCID <https://orcid.org/0000-0001-5551-5835> E-mail: kirillzavolokin@yandex.ru

E-mail: khamanovaaa@mail.ru

Резюме: В данной статье рассмотрены вопросы о состоянии производства метилового спирта в России, повышении эффективности производства метанола путем утилизации продувочных газов в ряде особенностей применяемой технологии в процессе получения синтез-газа, а также использовании эксергетического анализа для определения потенциала реакционных газов и продуктов синтеза метанола с целью прогнозирования увеличения эффективности технологии синтеза метанола. В промышленном производстве метанола традиционно используют технологию с применением паровой конверсии природного газа, в результате которой образуются продувочные газы с большим содержанием водорода. Выделение продувочного газа из цикла синтеза в качестве второстепенного продукта позволяет повысить эффективность установки.

Ключевые слова: метанол, производство метанола, синтез метанола, синтез-газ, продувочные газы, утилизация продувочных газов, конверсия природного газа, эксергия, эксергетический анализ.

Для цитирования: Сосна М.Х., Заволокин К.А., Хаманова А.А. Повышение эффективности производства метанола путем утилизации продувочного газа // НефтеГазХимия. 2018. № 3. С. 35–38. DOI: 10.24411/2310-8266-2018-10302.

INCREASING THE EFFICIENCY OF METHANOL PRODUCTION THROUGH THE UTILIZATION OF PURGE GAS

Michael Kh. Sosna, Kirill A. Zavolokin, Anastasia A. Khamanova

Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 119991, Moscow, Russia

E-mail: dr.michael.sosna@gmail.com

ORCID <https://orcid.org/0000-0001-5551-5835> E-mail: kirillzavolokin@yandex.ru

E-mail: khamanovaaa@mail.ru

Abstract: This article discusses the state of methyl alcohol production in Russia, the increase in methanol production efficiency by purging gas purification in a number of features of the technology used in the synthesis gas production process, and the use of exergic analysis to determine the potential of reaction gases and methanol synthesis products in order to predict increase the effectiveness of methanol synthesis technology. In the industrial production of methanol, technology is traditionally used with the use of steam conversion of natural gas, as a result of which purge gases with a high hydrogen content are formed. The separation of the purge gas from the synthesis cycle as a minor product makes it possible to increase the efficiency of the installation.

Keywords: methanol, methanol production, methanol synthesis, synthesis gas, purge gases, purge gas utilization, natural gas conversion, exergy, exergy analysis.

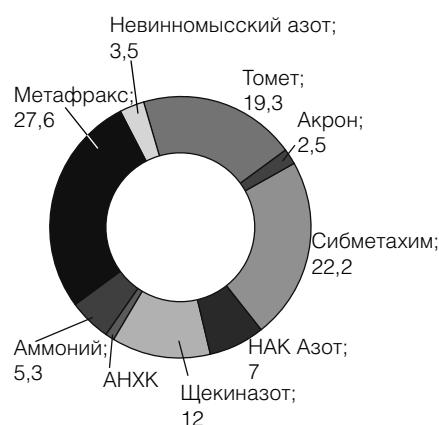
For citation: Sosna M.Kh, Kirill A. Zavolokin K.A., Khamanova A.A. Increasing the efficiency of methanol production through the utilization of purge gas. Oil & Gas Chemistry. 2018, no. 3, pp. 35–38. DOI: 10.24411/2310-8266-2018-10302.

В России на начало 2018 года суммарные мощности по выпуску метанола составили 4,47 млн т. Производственный потенциал в последние годы расширялся как за счет ввода новых установок («Аммоний»), так и за счет реконструкции действующих («Метафракс», «Сибметакхим»). Увеличение мощностей закономерно привело к повышению объемов производства, в 2017 году они составили 4,1 млн т (+9,3%). Средний уровень загрузки мощностей достиг 93%. Выпуск метанола в России по итогам 2017 года составил 4,07 млн т [1].

В России метанол производится преимущественно на девяти предприятиях. Крупнейшими российскими производителями являются «Метафракс» (27,6%), «Сибметакхим» (22,2%) и «Томет» (19,3%) [1] (рис. 1).

Рис. 1

Производители метанола в России



Перечисленные выше производства метанола на стадии подготовки синтез-газа используют различные методы конверсии: от парокислородной конверсии природного газа (одноступенчатой или двухступенчатой) до пароуглекислотной одноступенчатой конверсии с подачей углекислоты для достижения величины функционала синтез-газа $f = (H_2 - CO_2)/(CO + CO_2) = 2,05 - 2,1$ либо перед трубчатой конверсией, либо в конвертированный газ после трубчатой конверсии.

Упомянутые выше технологии конверсии требуют использования дополнительных, кроме пара, окислителей (углекислоты или кислорода), производ-

водство которых на площадках промышленных предприятий, производящих только метанол, связано со значительными дополнительными энергетическими затратами и высокими капиталовложениями.

В настоящее время применяются два технологических решения. Первое состоит в искусственном снижении соотношения $CO:H_2$ до необходимого значения за счет добавки из внешних источников к синтез-газу CO и CO_2 . Второе – использование отходящих газов, содержащих большое количество непрореагировавшего водорода, на техноло-

гические нужды. Например, отходящие газы производства метанола в ряде технологических схем используются в качестве топливного газа в отделении паровой конверсии природного газа. Одним из перспективных направлений является использование непрореагировавшего водорода в качестве сырья в других производствах [2].

Повысить экономические показатели можно за счет разработки технологических схем, позволяющих получать одновременно несколько продуктов. Для комплексной переработки природного газа необходима разработка технологий, объединяющих получение продуктов производств первой и второй групп. Например, метанол – водород, метанол – аммиак, высшие спирты – водород, высшие спирты – аммиак, синтез Фишера – Тропша – водород, синтез Фишера – Тропша – аммиак и т. д. [2].

При условии развития водородной энергетики резко возрастает выпуск водорода и метанола как жидкого носителя водорода [3]. При увеличении использования синтетических жидких топлив возрастут мощности производства метанола, высших спиртов, синтетического дизельного топлива (синтез Фишера – Тропша) [4]. Все это приводит к необходимости строительства больших мощностей по производству перечисленных продуктов химического синтеза.

Традиционно применение углекислоты в схеме производства метанола используется на предприятиях, производящих аммиак, где углекислый газ является побочным продуктом технологической схемы получения производства аммиака.

Указанные агрегаты были введены в эксплуатацию в 80-х годах XX века, что позволяет предположить устаревание технологии. Однако за годы эксплуатации были внедрены значительные усовершенствования, что позволило повысить не только эффективность работы производства метанола, но и – более чем на треть – выпуск товарного метанола (с 750 тыс. до 1 млн т в год) [5]. Кроме того, в 2015 году в Республике Азербайджан запущено новое производство метанола по аналогичной схеме максимальной мощностью 650–700 тыс. т в год [6].

В крупнотоннажных агрегатах на этих предприятиях на стадии получения синтез-газа применяется паровая конверсия природного газа под давлением ~1,8 МПа. Получаемый конвертированный газ после охлаждения и выделения из него влаги с функционалом 3 без дальнейшей обработки до оптимальной величины (функционал 2,1) используется как синтез-газ. Повышенное содержание водорода является примесью, что увеличивает расход энергии на сжатие синтез-газа с давления конверсии до давления синтеза. Повышенное значение функционала приводит к значительному увеличению продувки цикла синтеза метанола. Продувочный газ цикла синтеза метанола, как правило, используется в качестве топлива в радиационной камере трубчатой печи.

Применение процесса паровой конверсии на стадии производства смеси водорода и оксидов углерода упрощает инфраструктуру всего производства метанола, исключая из схемы либо блок разделения воздуха для производства технического кислорода, либо установку получения технологической углекислоты.

Указанные преимущества в части упрощения инфраструктуры агрегата производства метанола важны при строительстве малых установок производства метанола вблизи мест добычи природного газа.

В настоящее время ПАО «НОВАТЕК» построило и эксплуатирует три малотоннажных установки с паровой конверсией и синтезом под давлением ~5 МПа, общей мощ-

ностью 100 тыс. т метанола в год. Уникальная установка по производству метанола на Юрхаровском месторождении позволила полностью отказаться от закупок метанола, что привело к снижению себестоимости добычи и минимизации экологических рисков [7].

С освоением новых газовых месторождений в арктической части РФ существует большая вероятность, что для обеспечения метанолом этих месторождений будут построены новые установки производства метанола с паровой конверсией на стадии производства синтез-газа. Классическая схема производства метанола представлена на рис. 2.

В результате применения такой технологии производства метанола образуется большое количество продувочных газов. Эти газы направляются в печь конверсии с целью их утилизации. Сжигание продувочного газа в печи конверсии снижает расход топливного природного газа.

Также в результате использования паровой конверсии природного газа на стадии подготовки синтез-газа образуется большое количество водорода. Водород, являясь ценным компонентом для газохимической отрасли, занимает более 70% об. в составе продувочных газов.

Дальнейшее использование продувочного газа подразумевает выделение его из основного процесса получения метанола. В результате этого возникает дефицит теплоты в печи конверсии. Продувочный газ можно заменить на эквивалентное по теплоте количество топливного природного газа, это позволит получить два продукта: метанол и продувочный газ, который можно использовать для создания нового синтетического продукта.

Для изучения этой идеи необходимо определить потенциал продувочного газа и оценить эффект от замены продувочного газа на топливный природный газ.

В табл. 1 приведена характеристика продувочного газа, где указаны мольная доля компонентов газа, объемная производительность, низшая теплота сгорания и эксергия отдельного компонента соответственно. Производительность по метанолу-ректификату в изучаемых условиях составила 107,16 т/ч.

Согласно данным табл. 1, низшая теплота сгорания $Q_{\text{продувочного газа}} = 1\,265\,057,26$ МДж/м³. Исходя из этого, для компенсации дефицита теплоты в печь конверсии в единицу времени необходимо подать природный газ, содержащий 37 910 м³ метана.

Для производства 1 т метанола требуется 1070 м³ метана с учетом возврата продувочного газа на сжигание. Если продувочный газ выделять как продукт, то для производства 1 т метанола потребуется на 353,77 м³ метана больше.

Чтобы определить потенциал продувочного газа, необходимо провести эксергический анализ производства метанола со сжиганием продувочного газа и выделением его как целевого продукта.

Эксергический анализ представляет собой методику термодинамического исследования, основанную на втором законе термодинамики, которая обеспечивает сравнительный способ описания процессов и систем. С помощью данного анализа можно рассчитать значение эффективности. Это позволяет оценить приближенность реальной системы к идеальной по своим возможностям, выделить причины и места расположения термодинамических потерь и тем самым улучшить исследуемую систему [8].

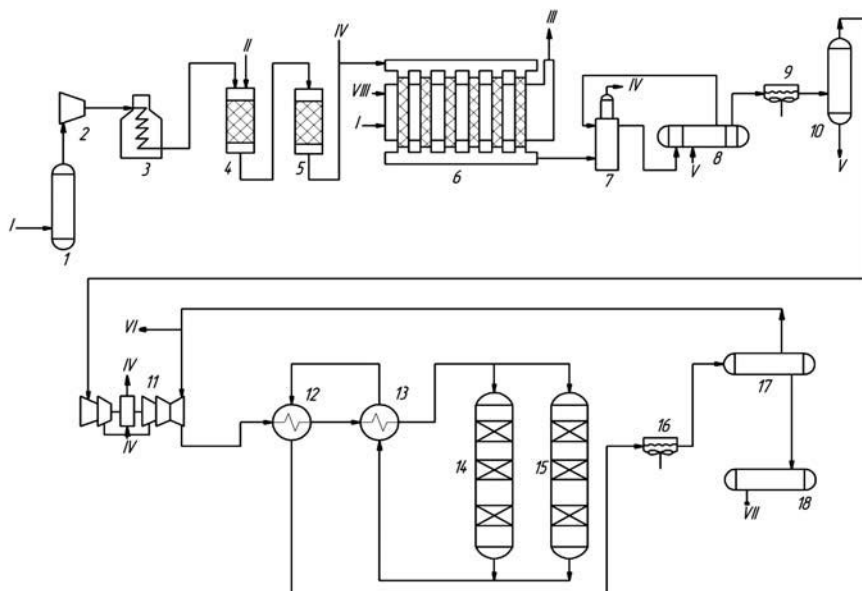
Традиционный термодинамический анализ в отличие от эксергического преимущественно основан на первом законе термодинамики. Этот анализ строится на расчете энергии на входе и на выходе систем. Энергия на входе представляется, как правило, энергией сырья, а



Рис. 5

Технологическая схема агрегата производства метанола с паровой конверсией природного газа:

1, 10, 17 – сепаратор; 2, 11 – турбокомпрессор; 3 – подогреватель; 4 – гидрирование серы до сероводорода; 5 – адсорбер сероводорода; 6 – трубчатая печь; 7 – котел-утилизатор; 8 – водонагревательный теплообменник; 9, 16 – конденсатор; 12, 13 – теплообменник; 14, 15 – адиабатический реактор; 18 – сборник метанола-сырца; I – природный газ; II – водород; III – дымовые газы; IV – пар; V – конденсат; VI – продувочные газы; VII – метанол-сырец; VIII – воздух



на выходе – энергией, которая может содержаться в продуктах и отходах производства. Эффективность оценивается по отношению этих энергий и используется для описания и сравнения различных химико-технологических систем (ХТС): реакторов, нагревателей, холодильников и многих других [8].

Однако эффективность не дает ответа на ключевой вопрос (приближенность системы к идеальной), поскольку термодинамические потери, которые происходят в системе (то есть факторы, вызывающие отклонения от эталона), точно не выявляются, а порой и не рассматриваются вовсе. Более того, результаты энергетического анализа могут указать на неправильное понимание причин снижения эффективности и месторасположение элементов, вносящих наибольший вклад в величину потерь. Эксергический анализ позволяет преодолеть многие недостатки классического энергетического анализа [8].

Эксергии отдельных компонентов продувочного газа считались по формуле (1) для газовых компонентов и (2) для жидких:

$$E_i = \frac{V_i \cdot e_i}{22,4}; \quad (1)$$

$$E_i = \frac{V_i \cdot e_i}{Mr_i}, \quad (2)$$

где V_i – объемная производительность компонента, e_i – эксергия отдельного компонента, E_i – эксергия компонента продувочного газа, Mr_i – молекулярная масса.

Эксергия продувочных газов равна $E_{\text{продувочных газов}} = 1\,322\,370$ кДж; $E_{\text{метана}}$ на 1 т метанола при сжигании продувочного газа равна 39 683 кДж; $E_{\text{метана}}$ на 1 т метанола при выделении продувочного газа равна 52 803 кДж.

Расчет эксергического КПД осуществляется согласно формуле (3):

$$\eta_e = \frac{E_{\text{продуктов}}}{E_{\text{метана}}} \cdot 100\%. \quad (3)$$

Эксергический анализ показывает, что суммарный КПД получения метанола при сжигании продувочных газов оценивается в 56,5%. Продувочный газ, образующийся в

результате синтеза, имеет высокий энергетический потенциал. Если заменить его на природный топливный газ при сжигании в печи конверсии, то значение КПД повысится до 65,8 %, при условии эффективного использования высвободившегося продувочного газа для выработки дополнительной химической продукции.

Таблица 1

Характеристика продувочных газов

Компоненты	$\varphi_i, \%$	$V_i, \text{ м}^3/\text{ч}$	$Q_{\text{низ}}, \text{ МДж}/\text{м}^3$	$e_i, \text{ кДж}/\text{моль}$
CO	0,76	817,82	11,76	275,55
CO ₂	1,40	1503,28	–	–
H ₂	84,43	90853,82	10,05	225,39
CH ₃ OH	0,91	981,40	19,95	717,23
H ₂ O	0,09	92,54	–	8,63
CH ₄	9,42	10140,96	33,37	830,74
N ₂	2,03	2181,22	–	–
Ar	0,96	1038,42	–	–
Итого	100,00	107609,46	–	–

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альтернативные технологии утилизации природного и попутного нефтяного газов / Институт финансовых исследований. М. URL: <http://www.ifs.ru/analytics/spetsializirovannye-obzory/367-alternativnye-tehnologii-utilizatsii-prirodnogo-i-poputnogo-neftyanogo-gazov/> (дата обращения 05.09.2018).
2. Мещеряков Г.В., Кишкинская М.А., Комиссаров Ю.А. Комплексная переработка природного газа в химической промышленности // Вестник Астраханского государственного технического университета. Сер. управ. вычисл. техн. и информ. 2013. № 2. С. 25–38.
3. Energy and Nuclear Power Planning in Developing Countries // Technical Reports Series No. 245. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1985. 795 p.
4. Караваев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шепелев Е.Т. Технология синтетического метанола. М.: Химия, 1984. 240 с.
5. Лейтес И.Л., Сосна М.Х., Семенов В.П. Теория и практика химической энерготехнологии. М.: Химия, 1988. 280 с.
6. SOCAR Methanol: Развитие местного рынка метанола – наша стратегическая задача (Интервью) URL: <https://www.trend.az/business/energy/2795315.html> (дата обращения 16.07.2018).
7. Метанольный проект НОВАТЭКА URL: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=5504 (дата обращения 16.07.2018).
8. Лисицын Н.В. Теоретические основы энерго- и ресурсосбережения: учеб. пособ. СПб.: СПб ГТИ (ТУ), 2010. 124 с.

REFERENCES

1. Alternative technologies for utilization of natural and associated petroleum gases. *Institut finansovykh issledovaniy*. Available at: <http://www.ifs.ru/analytics/spetsializirovannye-obzory/367-alternativnye-tehnologii-utilizatsii-prirodnogo-i-poputnogo-neftyanogo-gazov/> (accessed 05 September 2018).
2. Meshcheryakov G.V., Kishkinskaya M.A., Komissarov YU.A. Integrated processing of natural gas in the chemical industry. *Vestnik Astrakhan. gos. tekhn. univ.*, 2013, no. 2, pp. 25–38 (In Russian).
3. Energy and nuclear power planning in developing countries. *Technical reports series no. 245. International Atomic Energy Agency*. Vienna, 1985, 795 p.
4. Karavayev M.M., Leonov V.Ye., Popov I.G., Shepelev Ye.T. *Tekhnologiya sinteticheskogo metanola* [Synthetic methanol technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 240 p.
5. Leytes I.L., Sosna M.KH., Semenov V.P. *Teoriya i praktika khimicheskoy energotekhnologii* [Theory and practice of chemical energy technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 280 p.
6. *SOCAR Methanol: Razvitiye mestnogo rynka metanola – nasha strategicheskaya zadacha* (SOCAR Methanol: Development of the local methanol market is our strategic task). Available at: <https://www.trend.az/business/energy/2795315.html> (accessed 16 July 2018).
7. *Metanol'nyy proyekt «NOVATEKA»* (NOVATEK methanol project) Available at: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=5504 (accessed 16 July 2018).
8. Lisitsyn N.V. *Teoreticheskiye osnovy energo- i resursosberezheniya* [Theoretical foundations of energy and resource saving. St. Petersburg, GTI (TU) Publ., 2010. 124 p.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ / INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Сосна Михаил Хаймович, д.т.н., проф. кафедры газохимии, Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина
Заволокин Кирилл Александрович, аспирант кафедры газохимии, Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина
Хаманова Анастасия Александровна, магистрант кафедры газохимии, Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина

Michael Kh. Sosna, Dr. Sci. (Tech.), Prof. of the Department of Gaschemistry. Gubkin Russian State University of Oil and Gas
Kirill A. Zavolokin, Postgraduate Student of the Department of Gaschemistry. Gubkin Russian State University of Oil and Gas
Anastasia A. Khamanova, Undergraduate of the Department of Gaschemistry. Gubkin Russian State University of Oil and Gas

