

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 661.961.6

КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА ДЛЯ СОВМЕСТНЫХ ПРОИЗВОДСТВ МЕТАНОЛ-ВОДОРОД, МЕТАНОЛ-АММИАК

Г.В. Мещеряков, заведующий кафедрой,

*Ю.А. Комиссаров, заведующий кафедрой

кафедра Процессы и аппараты химической технологии

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

*кафедра Электротехники и электроники

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

e-mail: marinanirhtu2009@rambler.ru

В работе приведены требования, предъявляемые к отделениям конверсии совместных производств метанол-водород, метанол-аммиак. Проведен анализ существующих методов конверсии природного газа. Показано, что в совместных производствах целесообразно использовать паровую конверсию и комбинированную, состоящую из паровой и парокислородной конверсий. Проведен анализ трубчатых печей и шахтных реакторов конверсии природного газа. Предложены конструкции реакторов конверсии природного газа.

In this work the requirements are shown for conversion branches of co-productions of methanol-hydrogen and methanol-ammonia. Analysis of existing methods of natural gas conversion was carried out. Using steam conversion and combined one, consisting of steam and steam-hydrogen conversion was shown to be expedient. Analysis of pipe-still heaters and mine reactors for natural gas conversion was carried out. Designs of reactors for natural gas conversion are offered.

Ключевые слова: природный газ, конверсия, паровая, парокислородная, трубчатая печь, шахтный реактор, горячий байпас.

Key words: natural gas, conversion, steam, steam-hydrogen, pipe-still heater, mine reactor, hot by-pass.

Химическая промышленность является одним из основных потребителей природного газа. Из природного газа получают водород, аммиак, метанол, ацетилен, высшие спирты и т.д. [1, 2]. В большинстве из этих производств на первом этапе из природного газа получают синтез-газ, состоящий из оксида и диоксида углерода, водорода и незначительного количества примесей, основными из которых являются азот, аргон и непрореагировавший метан [3]. Перечисленные производства используют не все, а только отдельные компоненты синтез-газа. Так производства водорода и аммиака используют только водород, производства метанола, высших спиртов и т.д. используют оксид и диоксид углерода и водород в различных соотношениях, причем водород используется не полностью. Таким образом, отходами в одних производствах являются оксиды углерода, а в других – водород. В условиях ограниченности природных ресурсов, особенно углеводородов, такое использование природного газа в химической промышленности является нецелесообразным. Кроме этого, количество получаемого в производствах водорода и аммиака диоксида углерода настолько велико, что его невозможно полностью использовать в промышленности. Поэтому значительная часть диоксида углерода выбрасывается в атмосферу. Диоксид углерода относится к парниковым газам, на выбросы которых наложены ограничения Международными соглашениями в связи с загрязнением окружающей среды [4].

В связи с этим создание совместных производств, объединяющих, с одной стороны, производства, использующие только водород, а с другой – производства, использующие оксид и диоксид углерода, и водород в различных соотношениях, является актуальной проблемой.

Развитие альтернативных источников энергии, к основным из которых относится водород, приводит к необходимости создания новых производств водорода и производств метанола, как энергоносителя водорода [5].

Существующие производства водорода и аммиака, которые используют из синтез-газа только водород, потребляют синтез-газ в несколько раз больше, чем остальные производства, использующие из синтез-газа оксид и диоксид углерода, и водород. В свою очередь производства метанола используют синтез-газ в количестве, превышающем практически в 1.5-2 раза все остальные производства.

Таким образом, наиболее перспективным направлением с точки зрения комплексной переработки природного газа в химической промышленности, позволяющей повысить степень использования природного газа, а, следовательно, снизить количество потребляемого природного газа на единицу продукции и снизить загрязнение окружающей среды диоксидом углерода, является создание совместных производств метанол-водород и метанол-аммиак.

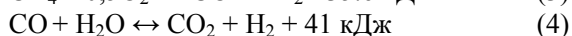
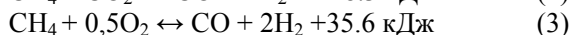
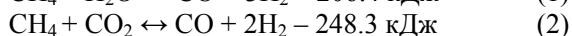
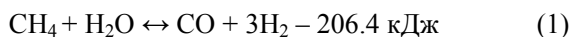
Синтез-газ для этих производств в настоящее время получают конверсией природного газа. В его состав входят оксид и диоксид уг-

лерода, водород, непрореагировавший метан и небольшое количество инертных, входящих в состав природного газа.

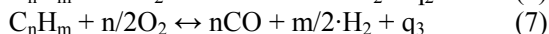
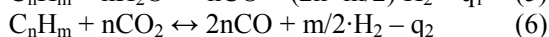
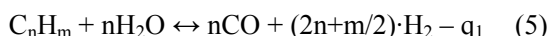
В производстве метанола используются диоксид углерода, оксид углерода и водород в соотношении $f = \frac{[H_2] - [CO_2]}{[CO] + [CO_2]} = 2$ [6], в произ-

водствах водорода и аммиака – только водород [7]. В связи с этим к конверсии природного газа для совместных производств предъявляется требование максимально возможного выхода водорода на единицу использованного природного газа.

В процессе конверсии природного газа в качестве окислителей метана и его гомологов, входящих в состав природного газа, используются водяной пар, кислород и диоксид углерода. При этом протекают следующие реакции:



Реакции окисления гомологов метана:



Тепловые эффекты реакций (5, 6, 7) для различных углеводородов, встречающихся в составе природного газа, приведены в табл. 1.

В зависимости от окислителя, применяемого при конверсии природного газа, различают: паровую конверсию, кислородную или

парциальную, углекислотную, парокислородную, паровоздушную, пароуглекислотную, парокислородоуглекислотную.

Таблица 1. Тепловые эффекты окисления углеводородов различными окислителями.

углеводороды	q ₁ , кДж	q ₂ , кДж	q ₃ , кДж
C ₂ H ₆	347.6	429.7	303.9
C ₆ H ₆	704.9	952.0	745.9
C ₇ H ₁₆	1106.9	1395.0	1505.7

Наибольшее применение в промышленности получили паровая, парокислородная, паровоздушная, пароуглекислотная конверсии и комбинированная, состоящая из последовательно расположенных паровой, парокислородной или паровоздушной конверсий.

Парокислородная и паровоздушная конверсии – это автотермичные процессы, которые проводят в шахтных печах различных конструкций.

Паровая и пароуглекислотная конверсии проводятся в трубчатых печах, в которых температурный режим в зоне реакции поддерживается сжиганием части природного газа, поступающего в отделение.

При проведении сравнительного анализа способов получения синтез-газа использовались следующие показатели: соотношение пар/углерод; кислород/углерод, функционал f; остаточное содержание метана; соотношение водород/углерод [8].

Последний показатель рассчитывается без учета и с учетом количества природного газа, сжигаемого в трубчатой печи. Значения всех перечисленных показателей приводятся в табл. 2.

Таблица 2. Показатели различных процессов получения синтез-газа.

Параметр	Виды конверсии				
	паровая	кислородная	парокислородная	комбинированная	пароуглекислотная
Пар/углерод	2.7	0.2	1.2	1.45	1.3
Кислород/углерод	-	0.6÷4	0.6÷2	0.48	-
f	2.69	1.71	1.74	1.96	1.355
Остаточное содержание CH ₄ , об. %	3.3	0.15	0.48	0.8	3.0
Водород/метан без учета сжигания газа	3.4	2	2	3.2	1.5
Водород/метан с учетом сжигания газа	2.34	2	2	2.2	1.03

Анализ показателей, приведенных в табл. 2, позволил сделать вывод о том, что для совместных производств метанол-водород и метанол-аммиак экономически целесообразно использование либо паровой конверсии, либо

комбинированной, состоящей из паровой и парокислородной конверсий.

Основными аппаратами, используемыми в этих конверсиях, являются трубчатые печи для проведения паровой конверсии и шахтные

реактора для парокислородной конверсии.

Трубчатые печи состоят из одной или нескольких радиальных секций, в которых установлен один или несколько рядов труб, в которых находится катализатор. Для обогрева печи используются горелки различных конструкций. Количество природного газа, сжигаемого на горелках трубчатой печи, составляет 45÷50 % от количества природного газа, подаваемого в трубное пространство на конверсию [9]. Для утилизации тепла дымовых газов используются различные устройства, позволяющие утилизировать до 85 % тепла, отходящего с дымовыми газами.

Паровая конверсия для производств метанола и аммиака проводится при давлениях 3÷4 МПа. Материал труб печи не позволяет поднять температуру процесса выше 850 °С. В связи с этим соотношение пар : природный газ на входе печи должно поддерживаться в пределах 3÷4 для снижения остаточного содержания метана в конвертированном газе до 3÷4 об. %.

Шахтный реактор парокислородной конверсии это вертикальный аппарат, внутри которого находится катализатор [10]. На вход реактора подается смесь из природного газа, пара и кислорода в соотношении 1 : 0.6 : 1÷2.

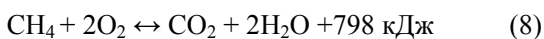
При проведении сравнительного анализа процессов, протекающих в трубчатой печи и в шахтном реакторе, использовались следующие показатели: соотношение кислород/природный газ; водяной пар/природный газ; температура конвертированного газа на выходе из катализаторной зоны; остаточное содержание метана; водородный показатель (табл. 3).

Таблица 3. Показатели трубчатой печи и шахтного реактора.

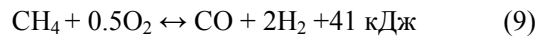
Показатель	Трубчатая печь	Шахтный реактор
O_2/CH_4	0.62	0.6
H_2O/CH_4	3÷4	1÷2
T, °C	700	927
Остаточное содержание CH_4 , % об.	3.8	0.5
Водородный показатель	2.3	2

Анализ показал, что количество кислорода, используемого в этих реакторах на единицу природного газа, одинаково. Только в трубчатой печи используется кислород воздуха, поступающего в радиальные секции, а в шахтном реакторе кислород подают в чистом виде.

Кислород в трубчатой печи используется для полного сжигания природного газа.



При этом сжигается 30 % природного газа, поступающего в реактор. В шахтном реакторе протекает реакция парциального окисления



Как видно из тепловых эффектов реакций, при использовании одинакового количества кислорода в трубчатой печи выделяется значительно больше тепла, чем в шахтном реакторе.

Соотношение водяной пар : природный газ в шахтном реакторе меньше, чем в трубчатой печи. Однако это отличие кажущееся.

Во-первых, количество водяного пара, подаваемого в трубчатую печь, относится к количеству природного газа, идущего собственно на конверсию, т.е. 70 % природного газа используется в данном реакторе. В шахтном реакторе количество водяного пара относится ко всему количеству природного газа, участвующего в процессе.

Во-вторых, в шахтном реакторе за счет протекания реакции (8) полного окисления метана образуется водяной пар.

В-третьих, количество природного газа, которое участвует в паровой конверсии в шахтном реакторе, меньше, чем количество природного газа, поступающего в реактор, так как часть природного газа участвует в протекании реакций (8) и (9).

Таким образом, если брать отношение водяного пара к природному газу, участвующему в паровой конверсии, то эти отношения в рассматриваемых реакторах близки.

Средняя температура процесса в шахтном реакторе выше температуры в трубчатой печи, что позволяет получить более высокую степень превращения метана.

К основным недостаткам трубчатых печей относятся:

- необходимость сжигания от 30 до 35 % природного газа, поступающего на производство;
- потеря значительного количества тепла с дымовыми газами;
- низкая степень превращения метана при повышенных давлениях;
- выбросы в атмосферу дымовых газов, в состав которых входит диоксид углерода и окислы азота, образующиеся в процессе сжигания природного газа с воздухом.

К недостаткам шахтного реактора следует отнести низкий водородный показатель, что снижает экономические показатели совместных производств метанол-водород, метанол-аммиак при использовании в них отделений парокислородной конверсии природного газа.

Проведенный анализ позволил разработать реактор конверсии метана с улучшенными показателями. Упрощенная схема трубчатой печи с использованием дымовых газов в процессе конверсии приведена на рис. 1.

На горелки трубчатой печи подается природный газ после сероочистки и кислород в соотношении 1 : 2. При использовании современных горелок

метан и его гомологи полностью сгорают с образованием CO_2 и H_2 . CO в дымовых газах практически отсутствует, коэффициент избытка кислорода колеблется от 1.03 до 1.2.

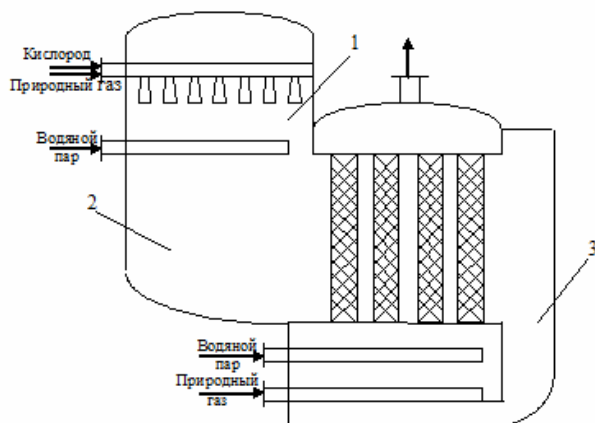


Рис. 1. Трубчатый реактор конверсии природного газа с использованием дымовых газов
1 – камера сгорания природного газа; 2 – камера смешения продуктов сгорания с водяным паром; 3 – камера смешения парогазовой смеси после межтрубного пространства 3 с 70 % природного газа и оставшимся количеством водяного пара, необходимого для процесса конверсии.

Для поддержания температурного режима в радиантных секциях, аналогичного температурному режиму, получаемому при сжигании природного газа с воздухом, необходимо в радиантные секции вдувать водяной пар в количестве, эквивалентном азоту, поступающему с воздухом. Водяной пар необходимо подавать в количестве 0.83 от расхода азота, либо 0.66 от расхода воздуха при температуре водяного пара, равной температуре воздуха. Если температура водяного пара больше температуры воздуха, то количество пара, который нужно подавать для компенсации азота, увеличивается.

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = G_{\text{N}_2} \cdot \frac{c_{p\text{N}_2}}{c_{p\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{T_{\text{д.г.}} - T_{\text{возд.}}}{T_{\text{д.г.}} - T_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{вх}}} \right), \quad (10)$$

где $G_{\text{H}_2\text{O}}$ – расход водяного пара, $\text{м}^3/\text{с}$; G_{N_2} – расход азота, поступающего с воздухом, $\text{м}^3/\text{с}$; $c_{p\text{N}_2}$ – теплоемкость азота, $\text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$; $c_{p\text{H}_2\text{O}}$ – теплоемкость водяного пара, $\text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$; $T_{\text{д.г.}}$ – температура дымовых газов, К ; $T_{\text{возд.}}$ – температура воздуха, подаваемого в трубчатую печь, К ; $T_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{вх}}$ – температура водяного пара на входе в реакционную камеру, К ;

Дымовые газы смешиваются с природным газом, поступающим на конверсию. В смешительную камеру подается водяной пар, если соотношение водяной пар : природный газ

меньше 4, полученная смесь подается на никелевый катализатор в трубное пространство конвертора, где и происходит паровая конверсия природного газа.

Упрощенная схема шахтного реактора с отдельными зонами полного сгорания части природного газа и паровой конверсии другой части природного газа приведена на рис. 2.

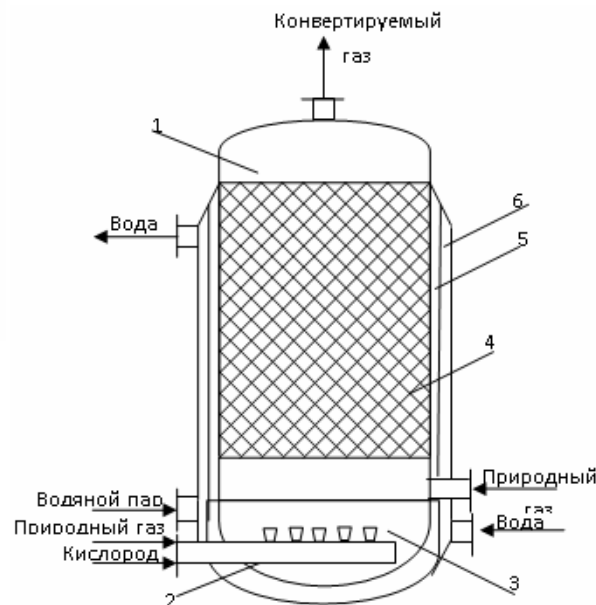


Рис. 2. Упрощенная схема шахтного реактора
1 – реактор; 2 – горелки; 3 – смешительные камеры; 4 – катализатор; 5 – футеровка; 6 – водяная рубашка.

Природный газ разделяется на два потока. Первый, составляющий 15-20 %, и кислород подаются на горелки, где происходит полное сгорание метана и его гомологов. Продукты сгорания смешиваются со вторым потоком природного газа и водяным паром и подаются в катализаторную зону реактора, где протекает паровая конверсия метана. Для получения высокой степени превращения метана на входе катализаторной зоны необходимо поддерживать высокую температуру. При температуре близкой к температуре разрушения никелевого катализатора ($1450 \text{ }^\circ\text{C}$), остаточное содержание метана в конвертируемом газе колеблется от 1 до 2 % об.

Снизить температуру на входе в катализаторную зону и повысить степень превращения метана можно за счет использования реактора с горячим байпасом (рис. 3). Природный газ разделяется на три потока. Первый подается в камеру сгорания перед первым слоем катализатора. Продукты сгорания смешиваются со вторым потоком природного газа и паром и с температурой 1300 K подаются на первый слой катализатора. Третий поток природного газа подается в камеру сгорания перед вторым слоем катализатора. Продукты сгорания смешиваются с синтез-газом после первого слоя катализатора.

Смесь с температурой 1300 К подается на второй слой катализатора. Содержание остаточного метана в конвертированном газе на выходе из реактора не превышает 0.2 % об.

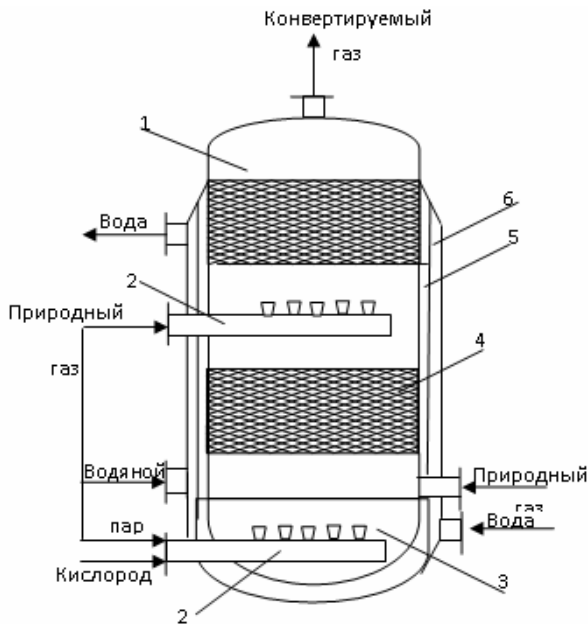


Рис. 3. Шахтный реактор с горячими байпасами
1 – реактор; 2 – горелки; 3 – смешительные камеры; 4 – катализатор; 5 – футеровка; 6 – водяная рубашка.

Все предложенные реакторы являются реакторами паровой конверсии метана. Отличаются они друг от друга только устройствами передачи тепла от камеры сгорания к катализаторной зоне. По сложности устройства передачи тепла в катализаторной зоне реактора можно расположить в следующей последовательности:

1. Реактор с самым простым и с самым неравномерным распределением температуры по катализаторной зоне – это шахтный реактор с отдельными зонами полного окисления части природного газа и паровой конверсией другой части природного газа. Основным недостатком

такого реактора является высокая температура газовой смеси на входе катализаторной секции.

2. Шахтный реактор с горячими байпасами. Конструкция реактора более сложная. Катализаторная часть состоит из нескольких слоев катализатора, между которыми смонтированы смешительные камеры для подачи горячих байпасов. Достоинством данного реактора является более низкая температура на входе в катализаторную секцию, более равномерное распределение температур по катализаторной секции. Это позволяет получить практически любую степень превращения метана.

3. Трубчатый реактор паровой конверсии природного газа с использованием дымовых газов. Наиболее сложная конструкция теплопередающего устройства. Катализатор находится в трубках. Основная часть тепла, необходимая для протекания эндотермических реакций паровой конверсии, передается через стенки катализаторных труб. Такая конструкция обеспечивает наиболее равномерное распределение температур по катализаторной зоне, что способствует более равномерному срабатыванию катализатора и продлению его службы. Основным недостатком является то, что при высоких давлениях невозможно получить высокую степень превращения метана, так как материал труб не позволяет поддерживать необходимые температуры конвертированного газа (более 850°C).

Разработанные реакторы конверсии природного газа обладают повышенным выходом водорода по сравнению с существующими конверторами. С учетом перечисленных достоинств и недостатков разработанных реакторов, наиболее перспективным для использования в совместных производствах метанол-водород, метанол-аммиак является шахтный реактор конверсии природного газа с горячими байпасами. В настоящее время этот реактор обеспечивает наибольший выход водорода на единицу сырья.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Андреев В.А., Алексеев А.М. Технология связанного азота. – М.: Химия, 1996. 343 с.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1982. 736 с.
3. Степанов А.В. Получение водорода и водородсодержащих газов. – Киев: Наукова думка, 1982. 312 с.
4. Коробкин В.И., Передельский Л.В. Экология. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2004. 576 с.
5. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее // Рос. хим. журнал. 2006. Т. 1. № 6. С. 5–18.
6. Караваев М.М., Мастеров В.П. Производство метанола. – М.: Химия, 1973. 285 с.
7. Справочник азотчика: в 2 т. / Под ред. Е.Я. Мельникова. – М.: Химия, 1967. Т. 1. 492 с.
8. Махлин В.А., Цецерук Я.Р. Современные технологии получения синтез-газа из природного и попутного газа // Хим. пром. сегодня. 2010. № 3. С 6–17.
9. Вакк Э.Г., Семенов В.П. Каталитическая конверсия углеводородов в трубчатых печах. – М.: Химия, 1973. 192 с.
10. Гуцин А.Д., Семенов В.П. Каталитическая конверсия природного газа. – М.: Химия, 1970. 186 с.