

УДК 661.721.43

<https://doi.org/10.24411/2310-8266-2019-10407>

Повышение эффективности производства метанола простыми методами утилизации продувочных газов

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

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ)

имени 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: Объектом исследования являются простые методы переработки продувочных газов крупнотоннажного производства метанола, повышающие эффективность установки. Исследованы факторы, влияющие на выработку целевого продукта, такие как количество катализатора в колонне синтеза метанола и кратность циркуляции. Рассмотрены варианты применения мембранных аппаратов разделения газов с целью снижения функционала продувочных газов. Также рассмотрена техническая возможность получения чистого водорода из продувочных газов посредством применения установки короткоциклового адсорбции. Исходя из проведенного эксергетического анализа рассмотренных методов, предложен метод комбинированной утилизации продувочных газов, который позволяет повысить эффективность установки за счет выработки дополнительного метанола и чистого водорода.

Ключевые слова: метанол, производство метанола, синтез метанола, синтез-газ, продувочные газы, утилизация продувочных газов, циркуляционная схема производства метанола, каскадная схема производства метанола, конверсия природного газа, эксергетический анализ, полимерные асимметричные мембраны, получение водорода, короткоцикловая адсорбция.

Для цитирования: Сосна М.Х., Заволокин К.А., Хаманова А.А. Повышение эффективности производства метанола простыми методами утилизации продувочных газов // НефтеГазоХимия. 2019. № 3-4. С. 41–45.

DOI:10.24411/2310-8266-2019-10407

INCREASING THE EFFICIENCY OF METHANOL PRODUCTION BY SIMPLE METHODS OF 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: The object of the study is simple methods of processing purge gases of large-capacity methanol production, increasing the efficiency of the plant. There were investigated the factors influencing the production of the main product, such as the amount of catalyst in the methanol synthesis column and the multiplicity of circulation. Variants of application of membrane devices of separation of gases for the purpose of decrease of functional of purge gases are considered. The technical possibility of obtaining pure hydrogen from purge gases by means of a short-cycle adsorption unit is also considered. Based on the exergy analysis of the considered methods, a method of combined utilization of purge gases is proposed, which increases the efficiency of the plant by producing additional methanol and pure hydrogen.

Keywords: methanol, methanol production, methanol synthesis, synthesis gas, purge gases, purge gas utilization, circulating methanol production scheme, cascade methanol production scheme, natural gas conversion, exergy analysis, polymer asymmetric membranes, hydrogen production, short cycle adsorption.

For citation: Sosna M.KH., Zavolokin K.A., Khamanova A.A. INCREASING THE EFFICIENCY OF METHANOL PRODUCTION BY SIMPLE METHODS OF UTILIZATION OF PURGE GAS. Oil & Gas Chemistry. 2019, no. 3-4, pp. 41–45.

DOI:10.24411/2310-8266-2019-10407

Одним из способов конверсии природного газа при крупнотоннажном производстве метанола является конверсия в трубчатых печах. Производство метанола по данной схеме отличается тем, что для синтеза метанола используется технологический газ с величиной $f = (H_2 - CO_2)/(CO + CO_2) \sim 3$ при оптимальной его величине ~ 2 [1].

При осуществлении синтеза по циркуляционной схеме для исключения накопления инертных примесей (CH_4 , N_2 и Ar), входящих в состав сырьевого синтез-газа и не вступающих в целевую реакцию, осуществляют продувку циркуляционного газа с выводом из него инертных компонентов.

При величине $f > 2$ инертным компонентом становится и водород, который увеличивает объем продувочных газов. При использовании синтез-газа с $f \sim 3$ объем продувочного газа оценивается на уровне 25–30% от объема свежего синтез-газа.

В статье [2] проведен анализ влияния рациональной утилизации продувочных газов на термодинамическую эффективность производства метанола. На основе эксергетического анализа было показано, что при максимальном и наиболее эффективном использовании продувочных газов эксергетический КПД совместной установки получения метанола и утилизации продувочных возрастает с 56,5 до 65,8%.

В настоящее время самым распространенным способом утилизации продувочного газа является его сжигание в трубчатой печи конверсии. Однако помимо инертных компонентов в продувочном газе содержатся и реакционные газы, большую долю которых составляет водород.

Исходя из вышесказанного можно сделать вывод о том, что для достижения максимальной эффективности производства метанола следует применять более рациональный способ утилизации продувочных газов. Помимо поиска решений по рациональной утилизации газов актуальным является

и увеличение производительности установки синтеза метанола.

Для исследования поставленной проблемы был взят состав продувочного газа, представленный в табл. 1. Из табл. 1 видно, что в составе продувочных газов присутствует CO , CO_2 и H_2 . Так как водород находится в большом избытке, то возникает вопрос о причинах, по которым оксиды углерода не превратились полностью в метанол.

Одной из возможных причин может быть недостаточное количество катализатора, загруженного в реактор синтеза метанола. Для проверки этой гипотезы были смоделированы необходимые технологические условия синтеза, то есть выполнены расчеты работы колонны синтеза метанола с различным объемом катализатора при одинаковом составе свежего синтез-газа и постоянной кратности циркуляции. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, с увеличением объема катализатора выход целевого продукта не возрастает, а с уменьшением объема катализатора выход целевого продукта падает. Из этого следует, что количество катализатора в одной колонне, равное 138 м^3 , является достаточным для максимального выхода метанола.

На рис. 1 приведены данные по влиянию кратности циркуляции на производительность установки синтеза метанола и объем продувочных газов при фиксированном объеме и составе катализатора, и количества свежего синтез-газа.

Анализ рис. 1 показывает, что увеличение кратности циркуляции приводит к росту производительности установки по метанолу и к уменьшению объема продувочных газов. Это объясняется тем, что за счет многократности рециркуляции увеличивается степень превращения синтез-газа в метанол.

Таким образом, увеличение кратности циркуляции повышает производительность по метанолу, но при этом увеличиваются затраты энергии на циркуляцию. Следовательно, можно предположить, что затраты энергии, связанные с увеличением кратности циркуляции более 6,5, являются экономически неэффективными.

Циркуляционная схема производства синтетических продуктов имеет ряд недостатков. Один из них заключается в том, что первый гипотетический цикл синтеза проходит с более высокой степенью конверсии сырьевого газа, чем каждый последующий цикл. После прохождения полного цикла синтеза первой порции газа его непрореагировавшая часть смешивается со следующим сырьевым потоком. Таким образом, в газе, отдуваемом из потока рециркуляции (продувочном газе), накапливаются целевые компоненты (CO , CO_2 , H_2) свежего газа.

Это предположение позволяет предложить синтезировать дополнительный метанол из продувочных газов основного циркуляционного потока.

С учетом значительного содержания инертных компонентов в продувочном газе основного цикла представляется целесообразным использование каскадной схемы синтеза вместо циркуляционной.

Таблица 1

Состав продувочных газов

Компоненты	$\phi, \%$	$V, \text{м}^3/\text{ч}$
CO	0,76	817,82
CO_2	1,40	1503,28
H_2	84,43	90853,82
CH_3OH	0,91	981,40
H_2O	0,09	92,54
CH_4	9,42	10140,96
N_2	2,03	2181,22
Ar	0,96	1038,42
Итого	100,00	107609,46

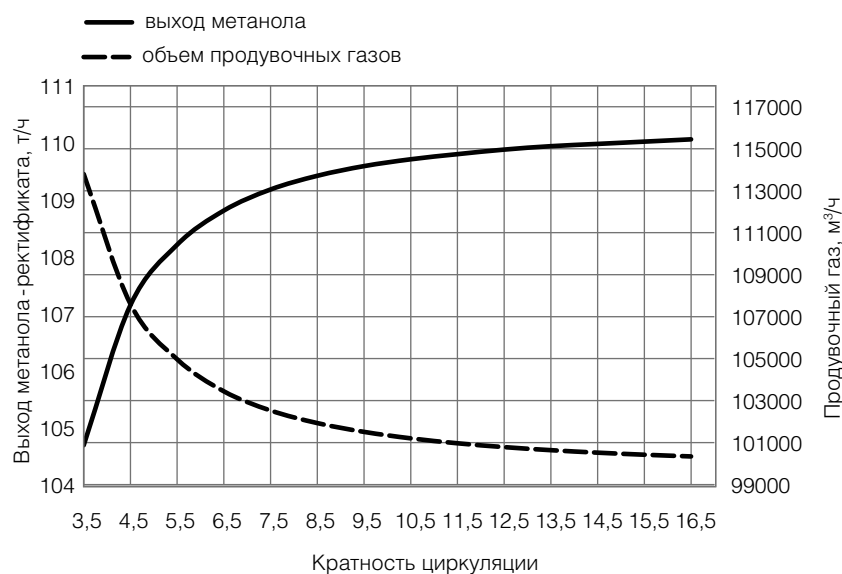
Таблица 2

Выход метанола при заданном количестве загружаемого катализатора в колонну синтеза метанола

Объем катализатора в одной колонне, м^3	Выход метанола из одной колонны, т/ч
122	53,42
130	53,51
138	53,58
144	53,58

Рис. 1

Зависимость выхода метанола-ректификата и объема продувочных газов от кратности циркуляции

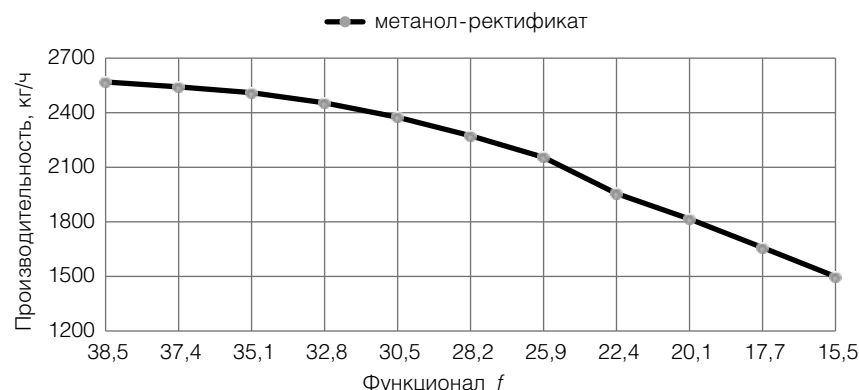


Анализ данных расчета показывает, что основной прирост выработки дополнительного метанола ($2,59 \text{ т/ч}$) происходит на первой и второй ступенях каскада ($\sim 90\%$).

Таким образом, суммарная выработка метанола-ректификата возрастает с $107,16 \text{ т/ч}$ до $109,75 \text{ т/ч}$, что позволяет снизить удельный расход природного газа на выработку тонны готовой продукции с 1070 нм^3 до 1059 нм^3 .

Рис. 2

Зависимость выхода метанола от значения функционала исходного газа



При этом эксергетический анализ показал, что суммарный эксергетический КПД вырос до 57,09%, что на 0,61% эффективнее, чем только при сжигании продувочных газов.

Из литературных данных [3] известно, что наибольший выход метанола из 1000 нм³ обычно наблюдается при функционале исходного газа $f = 2,05 \div 2,1$. Поэтому представляется целесообразным снизить величину функционала продувочных газов с $f = 38,5$ до данных значений. Это должно позволить повысить парциальные давления оксидов углерода и увеличить производительность по целевому продукту.

Для осуществления данной задачи в технологическую схему перед каскадом реакторов целесообразно включить аппарат выделения водорода. Для этого возможно использовать аппарат мембранного разделения газов. Его преимущества заключаются в том, что получаемый синтез-газ с функционалом $f = 2,1$ сохраняет рабочее давление. При этом выделяемый водород возможно использовать для нужд какого-то смежного производства либо применять как топливо в трубчатой печи.

Для извлечения водорода может быть выбран аппарат газоразделения с металлической мембраной.

Многие металлы, как активные (например, титан, ниобий, ванадий, цирконий), так и благородные (палладий и его сплавы) обладают высокой проницаемостью по водороду и могут использоваться в качестве плотных мембран. Из

всех материалов мембран палладиевые сплавы обладают наивысшей проницаемостью по отношению к водороду, а также показывают практически бесконечную селективность [4].

Однако применение металлических мембран (на основе палладия и его сплавов) требует нагрева продувочных газов до температуры ~450 °С, что значительно усложняет технологическую схему. Представляется, что подобная схема выделения водорода при утилизации продувочных газов синтеза метанола экономически нецелесообразна.

Более экономически и технологически целесообразным представляется использование полимерных асимметричных мембран с различной селективностью по компонентам, входящим в состав продувочных газов. Однако для их использования требуется предварительная водная отмывка от остаточного метанола.

По мере прохождения газа внутри мембранного аппарата вместе с выделяемым водородом в поры мембраны также проникают и СО, и СО₂ со скоростью, пропорциональной их коэффициентам проницаемости. Это приводит к снижению количества (объемов) СО и СО₂ в исходном газе (тот газ, который после мембранного разделения направляется на синтез), что влияет на выход целевого продукта на последующей стадии синтеза метанола по каскадной схеме.

На рис. 2 представлена зависимость производительности утилизационной установки от значения функционала f исходного газа.

Из анализа рис. 2 видно, что с уменьшением значения f снижается выход дополнительного метанола. Это объясняется тем, что вместе с водородом пропорционально коэффициентам проницаемости через мембрану проникают и оксиды углерода (СО и СО₂).

Технология с применением полимерной мембраны показала низкую эффективность.

Одним из направлений утилизации продувочных газов при наличии потребителей является получение водорода. Наиболее подходящим для этих целей, по нашему мнению, является метод короткоциклового адсорбции (КЦА) [5].

Таблица 3

Характеристика получаемых газов после КЦА при различных степенях извлечения водорода

Компоненты	Степень извлечения водорода							
	60%		70%		80%		90%	
	$\phi_r, \%$	$V_r, \text{м}^3/\text{ч}$	$\phi_r, \%$	$V_r, \text{м}^3/\text{ч}$	$\phi_r, \%$	$V_r, \text{м}^3/\text{ч}$	$\phi_r, \%$	$V_r, \text{м}^3/\text{ч}$
СО	1,54	817,82	1,86	817,82	2,34	817,82	3,16	817,82
СО ₂	2,83	1503,28	3,42	1503,28	4,30	1503,28	5,82	1503,28
Н ₂	68,44	36341,53	61,93	27256,15	52,03	18170,76	35,16	9085,38
СН ₃ ОН	1,85	981,40	2,23	981,40	2,81	981,40	3,80	981,40
Н ₂ О	0,17	92,54	0,21	92,54	0,26	92,54	0,36	92,54
СН ₄	19,10	10140,96	23,04	10140,96	29,04	10140,96	39,24	10140,96
Н ₂	4,11	2181,22	4,96	2181,22	6,25	2181,22	8,44	2181,22
Ar	1,96	1038,42	2,36	1038,42	2,97	1038,42	4,02	1038,42
Итого, отбросной газ	100,00	53097,17	100,00	44011,79	100,00	34926,40	100,00	25841,02
Итого, выделяемый Н ₂ , м ³ /ч	54512,29		63597,67		72683,06		81768,44	
Эксергетический КПД, %	60,69		61,29		61,87		62,42	

Рис. 3

Установка комбинированной утилизации продувочных газов промышленного синтеза метанола

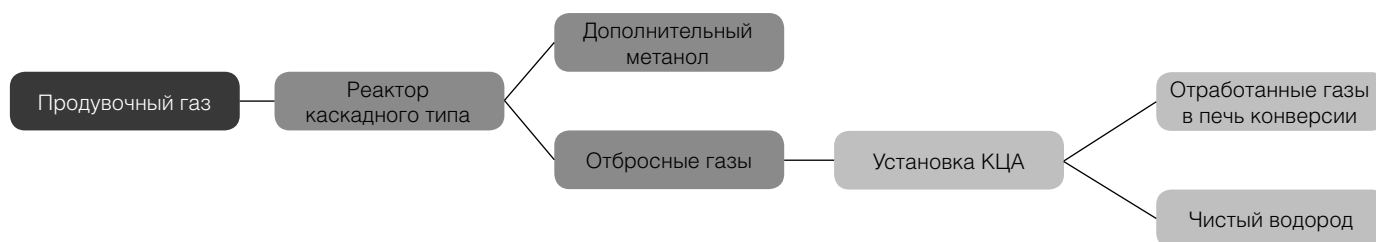


Таблица 4

Характеристика получаемых газов после КЦА при различных степенях извлечения водорода

Компоненты	Степень извлечения водорода							
	60%		70%		80%		90%	
	$\phi_r, \%$	$V_r, \text{м}^3/\text{ч}$	$\phi_r, \%$	$V_r, \text{м}^3/\text{ч}$	$\phi_r, \%$	$V_r, \text{м}^3/\text{ч}$	$\phi_r, \%$	$V_r, \text{м}^3/\text{ч}$
CO	0,17	81,33	0,21	81,33	0,26	81,33	0,36	81,33
CO ₂	0,40	192,60	0,49	192,60	0,62	192,60	0,86	192,60
H ₂	71,12	34214,44	64,87	25660,83	55,18	17107,22	38,11	8553,61
CH ₃ OH	0,49	233,96	0,59	233,96	0,75	233,96	1,04	233,96
H ₂ O	0,07	33,46	0,08	33,46	0,11	33,46	0,15	33,46
CH ₄	21,06	10132,50	25,62	10132,50	32,68	10132,50	45,14	10132,50
N ₂	4,53	2181,22	5,51	2181,22	7,04	2181,22	9,72	2181,22
Ar	2,16	1038,42	2,63	1038,42	3,35	1038,42	4,63	1038,42
Итого, отбросной газ	100,00	48107,93	100,00	39554,32	100,00	31000,71	100,00	22447,10
Итого, выделяемый H ₂ , м ³ /ч	51321,67		59875,28		68428,89		76982,50	
Эксергетический КПД, %	60,92		61,47		62,01		62,53	

Так, например, компания Air Liquide Engineering & Construction [6] разработала технологию, с помощью которой возможно разделять газы под давлением за счет различий их адсорбционных свойств.

Особенность данной технологии заключается в том, что сырьем для КЦА может быть сырой водород из самых разных источников, в том числе и продувочный газ синтеза метанола.

Заявленная производителем степень выделения водорода при производительности по сырьевому газу 5000–200 000 м³/ч равна 60–90% с чистотой водорода до 99,9999% [6]. Исходя из этих данных, был проведен эксергетический анализ КПД совместного производства метанола и водорода при различных степенях извлечения водорода из продувочных газов. Полученные результаты расчетов представлены в табл. 3.

Степень выделения водорода при использовании КЦА может варьироваться в широких пределах в зависимости от состава сырьевого газа и количества водорода, содержащегося в нем. Основываясь на многокомпонентный состав продувочного газа принимаем величину выделения водорода равной 70% [7].

Целесообразным, по нашему мнению, является совмещение каскадной схемы производства дополнительного метанола с КЦА производства водорода.

Блок-схема установки комбинированной утилизации продувочных газов представлена на рис. 3.

В зависимости от степени извлечения водорода по технологии КЦА комбинированный подход к утилизации позволяет получить метанол дополнительной производительностью 3,29 т/ч и чистый водород, характеристики которого представлены в табл. 4.

Эксергетический анализ показал, что эксергетический КПД комбинированного подхода по утилизации продувочных газов при степени извлечения водорода 70% составляет 61,47%. Суммарный выход по метанолу увеличился до 110,45 т/ч. Удельный расход топливного газа повысился на 152 м³/ч, при этом выработка по чистому водороду составила 59875,3 м³/ч.

Водород, получаемый по разработанной схеме и имеющий высокую степень чистоты, может быть использован для производства аммиака [8] или электроэнергии на основе электрохимических генераторов [9, 10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Загашвили Ю.В., Ефремов В.Н., Кузьмин А.М., Лищинер И.И. Комплекс получения синтез-газа для малотоннажного производства метанола // НефтеГазоХимия. 2017. № 1. С. 19–26.
2. Сосна М.Х., Заволокин К.А., Хаманова А.А. Повышение эффективности производства метанола путём утилизации продувочного газа // НефтеГазоХимия. 2018. № 3. С. 35–38.
3. Караваев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шепелев Е.Т. Технология синтетического метанола. М.: Химия, 1984. 240 с.
4. Петриев И.С. Структура и газоразделительные свойства мембран на основе палладий-серебряных пленок: Дис. на соиск. учен. степ. канд. тех. наук: 01.04.15. Нальчик, 2016. 119 с.
5. Акулинин Е.И., Дворецкий Д.С., Маркин И.В. и др. Оптимизация и управление циклическими процессами адсорбционного разделения синтез-газа и концентрирования водорода // Вестник ВГУ, серия: Системный анализ и информационные технологии. 2019, № 1. С. 5–15.
6. Air Liquide Engineering & Construction. Установка водородной КЦА - Очистка водорода. URL: <https://www.engineering-airliquide.com/ru/adsorbtsiya-pri-peremennom-davlenii-psa-ochistka-vodoroda> (дата обращения 16.10.2019).
7. Liu K., Song C., Subramani V. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies // Wiley. 2010. 564 с.
8. ПАО «Метафракс». Проект «Аммиак-карбамид-меламин» - новая веха в развитии компании. URL: <http://www.metafrax.ru/ru/p/1361> (дата обращения 04.11.2019).
9. Да Роза А. Возобновляемые источники энергии. Физико-технические основы: учебное пособие. М.: Издательский дом МЭИ, 2010. 704 с.
10. Toshiba. Водородная энергетика: начало большого пути. URL: <https://habr.com/ru/company/toshibarus/blog/428511> (дата обращения 04.11.2019).

REFERENCES

1. Zagashvili YU.V., Yefremov V.N., Kuz'min A.M., Lishchiner I.I. Complex for producing synthesis gas for small-scale methanol production. *NefteGazoKhimiya*, 2017, no. 1, pp. 19–26 (In Russian).
2. Sosna M.KH., Zavolokin K.A., Khamanova A.A. Improving the efficiency of methanol production by utilizing purge gas. *NefteGazoKhimiya*, 2018, no. 3, pp. 35–38 (In Russian).
3. Karavayev M.M., Leonov V.Ye., Popov I.G., Shepelev Ye.T. *Tekhnologiya sinteticheskogo metanola* [Synthetic methanol technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 240 p.
4. Petriyev I.S. *Struktura i gazorazdelitel'nyye svoystva membran na osnove palladiy-serebryanykh plenok*. Diss. kand. tekh. nauk [The structure and gas separation properties of membranes based on palladium-silver films. Cand. tech. sci. diss.]. Nalchik, 2016. 119 p.
5. Akulinin Ye.I., Dvoretzkiy D.S., Markin I.V. Optimization and control of cyclic processes of adsorption separation of synthesis gas and hydrogen concentration. *Vestnik VGU*, 2019, no. 1, pp. 5–15 (In Russian).
6. *Air Liquide Engineering & Construction. Ustanovka vodorodnoy K TSA – Ochistka vodoroda* (Installation of hydrogen PSA – Hydrogen purification) Available at: <https://www.engineering-airliquide.com/ru/adsorbtsiya-pri-peremennom-davlenii-psa-ochistka-vodoroda> (accessed 16 October 2019).
7. Liu K., Song C., Subramani V. Hydrogen and syngas production and purification technologies. Wiley Publ., 2010. 564 p.
8. *PAO «Metafraks». Proyekt «Ammiak–karbamid–melamin» – novaya vekha v razviti kompanii* (PJSC Metafrax. The Ammonia – Urea – Melamine project is a new milestone in the development of the company) Available at: <http://www.metafrax.ru/ru/p/1361> (accessed 04 November 2019).
9. Da Roza A. *Vozobnovlyayemyye istochniki energii. Fiziko-tekhicheskiye osnovy* [Renewable energy. Physical and technical fundamentals]. Moscow, MEI Publ., 2010. 704 p.
10. Toshiba. *Vodorodnaya energetika: nachalo bol'shogo puti* (Toshiba. Hydrogen energy as the beginning of a great way) Available at: <https://habr.com/ru/company/toshibarus/blog/428511> (accessed 04 November 2019).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ / INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Сосна Михаил Хаймович, д.т.н., проф. кафедры газохимии, Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина.

Заволокин Кирилл Александрович, аспирант кафедры газохимии, Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина.

Хаманова Анастасия Александровна, магистр кафедры газохимии, Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени 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, Master of the Department of Gaschemistry. Gubkin Russian State University of Oil and Gas