

УДК 661.721.43

<https://doi.org/10.24412/2310-8266-2022-1-2-23-29>

Эксергетический анализ схем совмещенного производства метанол-аммиак-карбамида на базе утилизации продувочных газов

Заволокин К.А., Сосна М.Х., Соколинский Ю.А.

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ)

имени И.М. Губкина, 119991, Москва, Россия

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5551-5835>, E-mail: kirillzavolokin@yandex.ruORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9609-1055>, E-mail: dr.michael.sosna@gmail.com

E-mail: Jas1933@yandex.ru

Резюме: Утилизация продувочных газов на крупнотоннажном метанольном производстве заключается в сжигании их в печи конверсии природного газа, что является действующим, но не лучшим способом с точки зрения эксергии. Эксергетический потенциал продувочных газов позволяет рассмотреть более эффективные способы. Реакционные компоненты в составе продувочных газов открывают возможность получения дополнительных синтетических продуктов первого и второго порядка (CH₃OH и NH₃), а наличие избыточного CO₂ позволяет организовать более сложное комплексное производство с получением продукта третьего порядка – карбамида (мочевины). Эксергетический анализ способов утилизации продувочных газов, рассмотренных в данной статье, позволил оценить термодинамическое совершенство принципиально разных подходов для выработки синтетических продуктов и определил вектор дальнейшего изучения совмещенного производства метанол-аммиак-карбамида.

Ключевые слова: метанол, синтез-газ, продувочный газ, аммиак, рекуперативный риформинг «Тандем», метанирование, эксергетический анализ, карбамид, метанол-аммиак-карбамид.

Для цитирования: Заволокин К.А., Сосна М.Х., Соколинский Ю.А. Эксергетический анализ схем совмещенного производства метанол-аммиак-карбамида на базе утилизации продувочных газов // НефтегазоХимия, 2022. № 1-2. С. 23–29.

DOI: 10.24412/2310-8266-2022-1-2-23-29

EXERGETIC ANALYSIS OF COMBINED METHANOL-AMMONIA-UREA PRODUCTION SCHEMES BASED ON PURGE GAS UTILIZATION

Kirill A. Zavolokin, Michael KH. Sosna, Yuriy A. Sokolinskiy

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), 119991, Moscow, Russia

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5551-5835>, E-mail: kirillzavolokin@yandex.ruORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9609-1055>, E-mail: dr.michael.sosna@gmail.com

E-mail: Jas1933@yandex.ru

Abstract: Utilization of purge gases at large-scale methanol production consists in burning them in a natural gas conversion furnace, which is an effective, but not the best, method from the point of view of exergy. The exergy potential of the purge gases makes it possible to consider more efficient methods. The reaction components in the composition of the purge gases open up the possibility of obtaining additional synthetic products of the first and second order (CH₃OH and NH₃), and the presence of excess CO₂ makes it possible to organize more complicated complex production with the production of a third order product – carbamide (urea). The exergy analysis of the methods of utilization of purge gases considered in this article made it possible to evaluate the thermodynamic perfection of fundamentally different approaches to the production of ammonia (second-order product) and determined the vector of further study of the combined production of methanol-ammonia-carbamide.

Keywords: methanol, syngas, purge gases, ammonia, Tandem recuperative reforming, methanation, exergy analysis, urea, methanol-ammonia-carbamide.

For citation: Zavolokin K.A., Sosna M.KH., Sokolinskiy YU.A. EXERGETIC ANALYSIS OF COMBINED METHANOL-AMMONIA-UREA PRODUCTION SCHEMES BASED ON PURGE GAS UTILIZATION. Oil & Gas Chemistry. 2022, no. 1-2, pp. 23–29.

DOI: 10.24412/2310-8266-2022-1-2-23-29

Производство метанола, основанное на паровой конверсии природного газа, генерирует продувочный газ с большим объемным содержанием водорода ~ 85% [1]. В отличие от классической утилизации продувочных газов (сжигание в печи конверсии природного газа), существуют другие технологические возможности использовать продувочные газы более эффективно.

Из-за высокого содержания водорода технологический газ становится потенциальным источником сырья для комплексного производства метанол-аммиака или более сложной схемы производства синтетических продуктов метанол-аммиак-карбамида.

Наличие в достатке углекислого газа и аммиака обуславливает совмещение производства карбамида с аммиачными производствами.

Карбамид синтезируется реакцией Базарова при температуре 130–140 °С и давлении 20 МПа [2], где, помимо аммиака, для проведения реакции требуется углекислый газ:



Поиск путей получения аммиака для синтеза карбамида на метанольных производствах привел к нескольким технологическим решениям.

Первый способ – выделение водорода из продувочных газов на установке короткоциклового адсорбции и последующее смешение с азотом, полученным из атмосферы.

Так, компания «Метафракс» с 2018 года ведет строительство комплекса аммиак-карбамид-меламин (АКМ), где азот будут получать из действующей на предприятии установки разделения воздуха, а водород – выделять с помощью короткоциклового адсорбции (КЦА) и далее синтезировать эти два компонента в аммиак. Для получения карбамида диоксид углерода планируют получать из дымовых газов печей

риформинга производства метанола. Этот проект будет реализован по технологии японской компании Mitsubishi Chemical, а лицензиаром всех трех технологических установок является швейцарская компания Casale [3].

В частном случае проведенного исследования [1] первый способ получения аммиака адаптирован с помощью комбинированной установки утилизации продувочных газов.

Эффективное применение водорода заключается в использовании его для получения нового синтетического продукта – аммиака.

В классической схеме производства аммиака сырье (азотоводородная смесь) получают путем конверсии природного газа. Как правило, такой газ имеет в своем составе не только инертные компоненты, которые не участвуют в целевой реакции синтеза, но и компоненты, являющиеся катализаторными ядами – оксиды углерода, кислород и водяной пар.

Инертные компоненты обуславливают необходимость применять постоянную отдувку части газа в циркуляционной схеме производства, а катализаторные яды предъявляют особое требование к подготовке азотоводородного сырья.

Установка КЦА позволяет получить газ, практически лишенный негативных факторов, со степенью выделения по водороду 85% и чистотой 99,9%.

Режим работы установки КЦА, принцип работы которой основан на способности адсорбента притягивать и удерживать примеси при высоком давлении и освобождаться от них при его понижении, составляет 3,6 МПа при 50 °С на входе и 3,5 МПа при 55 °С на выходе с установки. Отдувочный газ с установки КЦА под давлением ~0,03 МПа и температуре 40 °С направляется на сжигание в печь конверсии природного газа основного синтеза метанола для компенсации недостатка теплоты.

Составы газовых потоков при чистоте извлечения водорода 99,9% на установке КЦА представлены в табл. 1.

Для получения азотоводородной смеси для установки синтеза аммиака принимаем условие выработки азота из атмосферного воздуха. В настоящее время на вооружении существуют мембранные, адсорбционные и криогенные методы получения воздуха, обогащенного азотом. Все эти методы различаются по производительности, чистоте получаемого азота и энергозатратам [4].

Для соблюдения требований по чистоте азота был выбран криогенный метод разделения воздуха, так как только эта технология обеспечивает высокую чистоту разделенного газа (свыше 99,999%) с высокой степенью извлечения при большой производительности [4]. Продуктом разделения

является газообразный азот под остаточным давлением 3,5 МПа при температуре 15 °С.

Для стехиометрического соблюдения пропорций получения аммиака необходимо продуктовый водородосодержащий газ (ВСГ) смешать с 24240,4 нм³/ч чистого азота, полученного криогенной ректификацией:



Производительность по азотоводородной смеси составит

$$72781 + 24240,4 = 97021,4 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

Для модельного расчета синтеза аммиака принимаем, что примеси аргона и метана в азотоводородной смеси ничтожно малы и ими можно пренебречь (пренебрегаемые компоненты учтены в составе танковых газов на установке получения аммиака). Тогда в основе материального балан-

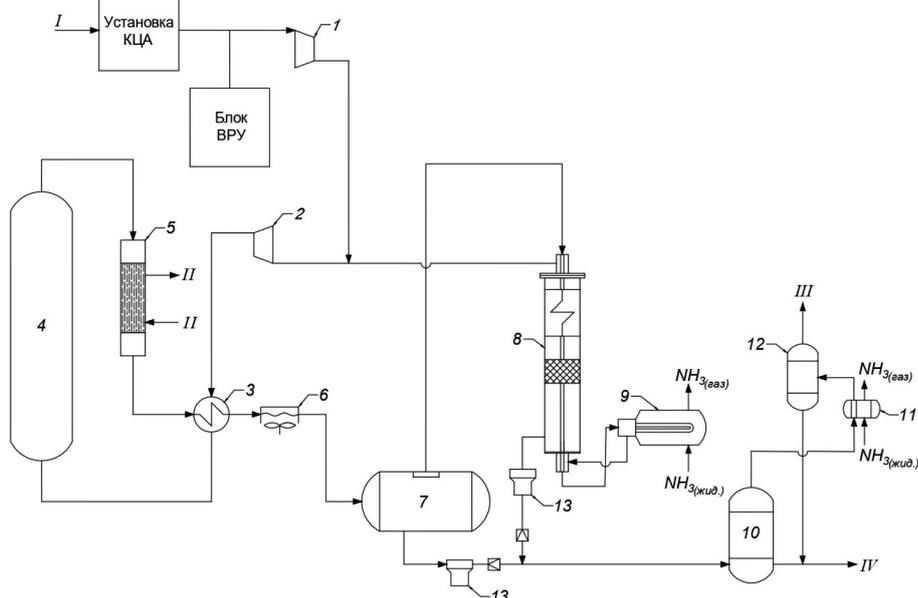
Таблица 1

Составы газовых потоков на установке КЦА

Компонент	Сырьевой ВСГ		Продуктовый ВСГ		Сбросной газ	
	$\phi_i, \%$	$V_i, \text{нм}^3/\text{ч}$	$\phi_i, \%$	$V_i, \text{нм}^3/\text{ч}$	$\phi_i, \%$	$V_i, \text{нм}^3/\text{ч}$
CO	0,08	81,33	–	–	0,31	81,33
CO ₂	0,19	192,60	–	–	0,72	192,60
H ₂	86,03	85536,11	99,9	72708,2	48,14	12830,42
CH ₃ OH	0,24	233,96	–	–	0,88	233,96
H ₂ O	0,03	33,46	–	–	0,13	33,46
CH ₄	10,19	10132,50	0,05	21,8	37,94	10110,67
N ₂	2,19	2181,22	0,05	36,4	8,05	2144,83
Ar	1,04	1038,42	0,02	14,6	3,84	1023,86
Итого	100,00	99429,6	100	72781	100	26651,13

Рис. 1

Принципиальная технологическая схема синтеза аммиака на базе чистого газа: 1 – поршневой компрессор; 2 – циркуляционный компрессор; 3 – выносной теплообменник; 4 – колонна синтеза типа; 5 – котел-утилизатор; 6 – первичный конденсатор (АВО); 7 – первичный сепаратор; 8 – конденсационная колонна; 9, 11 – испаритель; 10 – сборник аммиака; 12 – сепаратор-конденсатор танковых газов; 13 – магнитный фильтр. I – отбросной газ; II – питательная вода; III – танковые газы; IV – жидкий аммиак



са синтеза аммиака останутся только чистые компоненты реакции в суммарном количестве ~ 96985 нм³/ч.

Блок синтеза аммиака предназначен для получения продукта из чистого свежего газа, не содержащего инертных компонентов, а также кислородсодержащих соединений: влаги, оксида и диоксида углерода.

Другими словами, циркуляционная технологическая схема, представленная на рис. 1, не имеет продувки.

Принципиальными особенностями технологии являются мягкий технологический режим производства и колонна синтеза аммиака. Давление синтеза в рассмотренном случае составляет 16 МПа при сохранении температуры реакции не более 535 °С.

Колонна синтеза аммиака состоит из двух частей: внутреннего рекуперативного теплообменника и реактора, состоящего из двух радиальных адиабатических слоев катализатора и промежуточного теплообменника. Лицензиатом такого типа реактора является фирма Haldor Topsoe [5].

Также стоит отметить, что очищенный от аммиака танковый газ из сепаратора-конденсатора танкового газа 12 (см. рис. 1) поступает на узел смешения со сбросным газом блока КЦА, где, объединившись в один поток отработанных газов (табл. 2), направляется на сжигание в трубчатую печь конверсии природного газа.

Производительность технологической схемы производства синтетического аммиака составляет 36,7 т/ч.

Представленные в табл. 2 характеристики отработанных газов, помимо сведений о компонентном составе и объемной производительности, также имеют дополнительные сведения, необходимые для выполнения расчетных показателей, где $Q_{\text{низ}}$, МДж/м³ – низшая теплота сгорания; e_i , кДж/моль – исходная (химическая) эксергия i -го компонента [6]; $\Sigma Q_{\text{низ}}$, МДж/ч – тепловая нагрузка газа.

Для термодинамической оценки совершенства технологической схемы производства метанол-аммиак в расчетах эксергетического КПД необходимо учитывать затраты на электроэнергию компрессорного оборудования, задействованного в технологической схеме получения аммиака.

Для оценки затрат электроэнергии на компрессию технологических потоков выходная мощность агрегатов моделировалась в программном обеспечении Aspen HYSYS V11.

В технологической схеме производства аммиака задействовано три компрессора: в воздухоразделительной установке (ВРУ); на участке сжатия азотоводородной смеси (АВС); циркуляционный компрессор (ЦГ). Суммарная

потребляемая мощность P_1 составляет 17214,7 кВт/ч при условии КПД электродвигателя 95%.

Для привода компрессоров необходимо сжечь столько топлива V_1 (метана) с учетом КПД турбогенератора η_1 , который равен 38% [6], чтобы обеспечить полную потребность в электроэнергии в единицу времени:

$$V_1 = \frac{P_1 \cdot 3,6}{\eta_1 \cdot Q_{\text{низ CH}_4}} = \frac{17214,7 \cdot 3,6}{0,38 \cdot 33,37} = 4887,2 \text{ нм}^3, \quad (3)$$

где 3,6 – перевод единиц измерения кВт в МДж; $Q_{\text{низ}}$ – низшая теплота сгорания метана, МДж/м³.

Недостаток теплоты, возникший в трубчатой печи конверсии ПГ за счет утилизации продувочных газов, рассчитывается по формуле

$$\Sigma Q_{\text{низ продувочных газов}} - \Sigma Q_{\text{низ отработанных газов}} = 805226,6 \frac{\text{МДж}}{\text{ч}},$$

где $\Sigma Q_{\text{низ продувочных газов}} = 1280681,2$ – низшая теплота сгорания продувочных газов, направляемых на сжигание в трубчатую печь конверсии на установке получения метанола [7].

Для компенсации недостатка теплоты в печи конверсии требуется дополнительно сжечь 24130,3 нм³ метана в час.

С учетом потребления 114661,2 нм³/ч метана в трубчатой печи конверсии для исходного производства 107,16 т/ч метанола [1] дополнительно затрачивается 24130,3 нм³/ч топлива на компенсацию дефицита теплоты в печи конверсии, который образовался за счет выработки дополнительных синтетических продуктов (3,29 т/ч метанола [1] и 36,7 т/ч аммиака) и 4887,2 нм³/ч топлива для привода компрессорного оборудования в технологии производства аммиака.

Удельный расход топливного метана для производства 147,15 т/ч синтетических продуктов составляет 976,5 нм³/ч.

Эксергетический КПД комплексного производства метанол-аммиака по первому технологическому пути утилизации продувочных газов составляет:

$$\eta_e = \frac{\Sigma E_{\text{синтетических продуктов}}}{E_{\text{топливного метана}}} \cdot 100\% = 60,67\%.$$

Второй способ совмещенного производства метанол-аммиак заключается в производстве аммиака путем конверсии продувочных газов способом рекуперативного риформинга «Тандем» с последующей подготовкой азотоводородной смеси до состояния, обусловленного технологическими требованиями, предъявляемыми к сырьевому газу процесса синтеза аммиака.

Технологическая блок-схема производства аммиака посредством утилизации продувочных газов представлена на рис. 2.

Особенность автотермического процесса «Тандем» заключается в проведении гетероатомной химической реакции конверсии метана с водяным паром за счет тепла, выделившегося при взаимодействии части исходного углеводородного газа с кислоро-

Таблица 2

Характеристика отработанных газов производства метанол-аммиака

Компонент	$\phi_i, \%$	$V_i, \text{нм}^3/\text{ч}$	$Q_{\text{низ}}, \text{МДж}/\text{м}^3$	$e_i, \text{кДж}/\text{моль}$	$\Sigma Q_{\text{низ}}, \text{МДж}/\text{ч}$
CO	0,30	81,33	11,76	275,55	956,4
CO ₂	0,71	192,60	–	–	–
H ₂	48,34	13104,52	10,05	225,39	131700,4
CH ₃ OH	0,86	233,96	19,95	717,23	4667,5
H ₂ O	0,12	33,46	–	8,63	–
CH ₄	37,37	10132,50	33,37	830,74	338121,6
N ₂	8,36	2266,42	–	–	–
Ar	3,83	1038,42	–	–	–
NH ₃	0,10	27,30	0,32	337,00	8,7
Итого	100,00	27110,50	–	–	475446,0

дом. Реакция конверсии метана протекает в температурном диапазоне 850–970°C. Тепло конвертированного газа, выходящего из шахтного реактора, используется для проведения эндотермической реакции паровой конверсии, протекающей в трубчатом реакторе (рис. 3) [8].

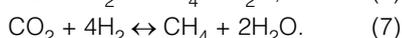
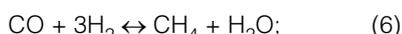
Стоит отметить, что принципиальная разница первого и второго способов заложена в подходе к использованию метана, содержащегося в исходном газе в количестве ~10%. Если в первом способе метан после КЦА просто сжигается, то во втором он конвертируется в водород по схеме «Тандем», причем коэффициент конверсии составляет ~4, что свидетельствует о лучшей эффективности процесса.

Продувочный газ в количестве 107609,5 нм³/ч при температуре 450°C и давлении ~3,7 МПа при соотношении пар/газ 1:1 поступает в трубчатый реактор, откуда далее поступает в смесительный узел с паровоздушной смесью. Частично конвертированный газ смешивается с воздушной смесью, состав которой приведен в табл. 3, в количестве 44985 нм³/ч и водяным паром 4481 нм³/ч. Парогазовоздушная смесь поступает в шахтный реактор, где происходит окончательная конверсия углеводородного газа при температуре 954°C. Состав конвертированного газа представлен в табл. 3.

Дальнейшая подготовка ABC начинается с двухступенчатой конверсии монооксида углерода, который, как говорилось ранее, является катализаторным ядом в процессе получения аммиака.

С помощью программы Aspen HYSYS V11 были смоделированы стадии двухступенчатой конверсии CO до аминовой очистки конвертированного газа от CO₂. В качестве абсорбирующего реагента на стадии аминовой очистки принимался водный раствор, содержащий 35% метилдиэтанолamina (МДЭА) и 5% пиперазина [9]. Составы газов до и после очистки газа от CO₂ представлены в табл. 4.

Стадия метанирования рассчитывалась из затрат водорода на гидрирование оксидов углерода согласно требуемым нормам содержания CO – 10 см³/м³ и CO₂ – 5 см³/м³ [10]:



Результатом подготовки технологического газа после процесса «Тандем» является сырьевая азотоводородная смесь (ее состав отражен в табл. 5), поступающая на первичный компрессор, где она сжимается до 28 МПа.

Рис. 2

Блок-схема производства аммиака

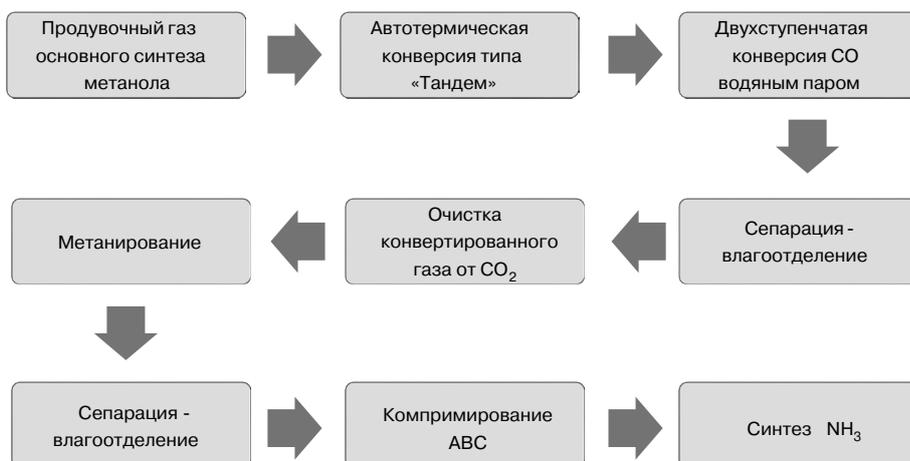


Рис. 3

Схема движения газовых потоков в автотермическом «Тандем» процессе [8]

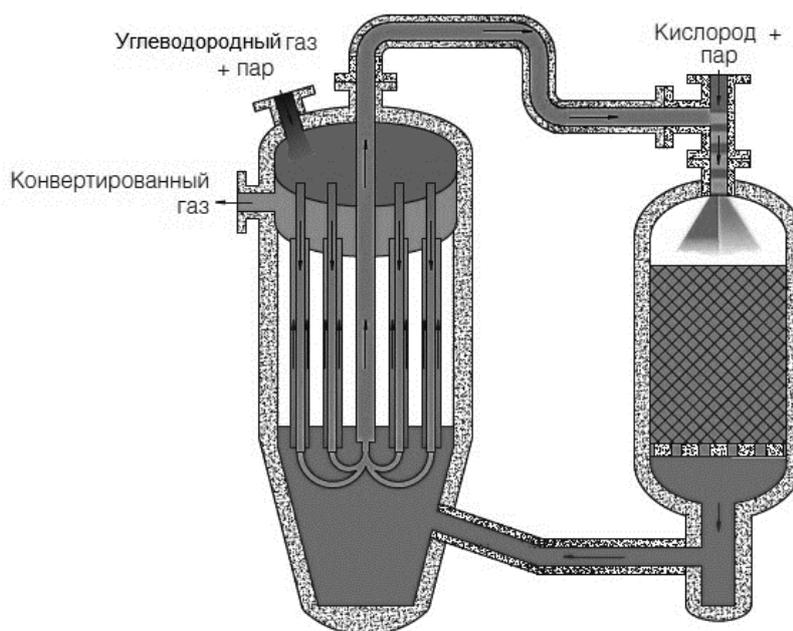


Таблица 3

Составы технологических потоков конверсии типа «Тандем»

Компоненты	Воздушная смесь		Конвертированный газ			
			сухой		влажный	
	φ _r , %	V _r , нм ³ /ч	φ _r , %	V _r , нм ³ /ч	φ _r , %	V _r , нм ³ /ч
CO ₂	–	–	3,2	4973,5	1,8	4973,5
CO	–	–	4,5	7019,2	2,6	7019,2
H ₂	–	–	67,2	104917,2	38,3	104917,2
N ₂	78,09	35128,7	23,9	37311,8	13,6	37311,8
Ar	0,96	431,9	0,9	1464,6	0,5	1464,6
O ₂	20,95	9424,4	–	–	–	–
H ₂ O	–	–	0,0	0,0	42,9	117461,7
CH ₄	–	–	0,30	468,5	0,2	468,5
Итого	100	44985	100	156154,8	100	273616,5

Таблица 4

Составы газовых потоков на стадии очистки газа от CO₂

Компоненты	До очистки				После очистки			
	сухой		влажный		сухой		влажный	
	φ _i , %	V _i , нм ³ /ч	φ _i , %	V _i , нм ³ /ч	φ _i , %	V _i , нм ³ /ч	φ _i , %	V _i , нм ³ /ч
CO ₂	7,31	11929,7	7,30	11929,7	0,06	98,1	0,06	98,1
CO	0,05	82,1	0,05	82,1	0,05	82,1	0,05	82,1
H ₂	68,57	111854,4	68,40	111854,4	73,93	111854,4	73,83	111854,4
N ₂	22,87	37311,8	22,82	37311,8	24,66	37311,8	24,63	37311,8
Ar	0,91	1477,5	0,90	1477,5	0,98	1477,5	0,98	1477,5
H ₂ O	0,00	0,0	0,25	408,0	0,00	0,0	0,14	210,0
CH ₄	0,29	465,2	0,28	465,2	0,31	465,2	0,31	465,2
Итого	100	163120,7	100	163528,7	100	151289,1	100	151499,1

Таблица 5

Состав сырьевой АВС для синтеза аммиака

Компонент	φ _i , %	V _i , нм ³ /ч
H ₂	73,82	111223,2
N ₂	24,77	37311,8
Ar	0,98	1477,5
CH ₄	0,43	645,4
Итого	100,0	150657,9

Таблица 6

Состав смеси продувочных и танковых газов с установки синтеза аммиака

Компонент	φ _i , %	V _i , нм ³ /ч
H ₂	47,5	2993,6
N ₂	19,5	1226,5
CH ₄	8,9	563,7
Ar	20,9	1315,6
NH ₃	3,2	199,5
Итого	100,0	6298,9

Процесс получения аммиака моделировался на основе установок фирмы ENSA [11], производительность по аммиаку при этом оценивается в 54,19 т/ч.

Смесь продувочных и танковых газов (табл. 6) синтеза аммиака направляют на сжигание в печь конверсии природного газа для покрытия дефицита теплоты.

Низшая теплота сгорания смеси продувочных и танковых газов составляет 48959,8 МДж/ч, при этом недостаток теплоты в печи конверсии оценивается в 1231721,4 МДж/ч. Для покрытия этого дефицита необходимо дополнительно подать в печь конверсии 36911 нм³/ч метана.

Как и в первом рассмотренном способе, в данном технологическом решении задействованы дополнительные компрессоры – первичный и циркуляционный, суммарная потребляемая мощность которых составляет 21526,3 кВт/ч при условии КПД электродвигателя 95%.

Потребность в топливном метане для привода компрессоров с учетом КПД турбогенератора, указанного ранее, составляет 6111,3 нм³/ч. Удельный расход топлива на производство 162,05 т/ч синтетических продуктов оценивается в 973,04 нм³/ч.

Эксергетический КПД второго технологического решения утилизации продувочных газов составляет 60,47%, что на 3,99% больше, чем при сжигании продувочных газов установки получения метанола, и на 0,2% меньше по сравнению с первым технологическим решением.

Третий способ совмещенного производства метанол-аммиака заключается в выработке дополнительного метанола как в первом способе, так и в производстве аммиака во втором способе.

Дополнительный метанол, согласно первому способу, получают из продувочных газов основного производства синтеза метанола, задействовав один вспомогательный

реактор каскадного типа. Отработанные после реактора газы представляют собой сырьевой ВСГ (см. табл. 1) для последующего автотермического процесса «Тандем» и далее по технологии, описанной во втором способе.

За основу производства синтетических продуктов взяты такие же технологические параметры, как в упомянутых выше способах. Единственное отличие – изменившиеся составы технологических потоков после выработки дополнительного метанола. Сырьевым газом для автотермического процесса «Тандем» является сырьевой ВСГ (см. табл. 1).

Результатом третьего способа совмещенного производства метанол-аммиака является выработка дополнительного метанола и аммиака в количестве 3,29 т/ч [1] и 50,95 т/ч соответственно.

Недостаток теплоты в печи конверсии составляет 1220361,15 МДж/ч, что обуславливает дополнительный расход 36570,6 нм³/ч метана.

Потребляемая мощность компрессорного оборудования оценивается в 20526,3 кВт/ч. Расход топливного метана для привода компрессоров составляет 5827,4 нм³/ч. Удельный расход топлива на производство 161,4 т/ч синтетических продуктов оценивается в 973,11 нм³/ч.

Эксергетический КПД третьего способа утилизации продувочных газов комплексного производства метанол-аммиака составляет 60,55%.

Потенциал комплексного производства аммиака в карбамид по трем способам утилизации продувочных газов оценивается теоретическим выходом карбамида из реакционных компонентов синтеза. Правило расчета теоретического выхода гласит, что ключевым компонентом реакции является тот, который расходуется раньше [12]. Согласно реакции, описанной в формуле (1), этим компонентом является углекислый газ.

В первом рассмотренном случае утилизации продувочных газов углекислый газ можно извлекать из дымовых газов печи конверсии природного газа так, как планируется реализовать по проекту компанией «Метафракс». Ограничивающим фактором в этом случае является выход аммиака, так как количество углекислого газа в дымовых газах находится в избытке. Стехиометрическая производительность извлекаемого CO_2 составит 48,7 т/ч на 36,7 т/ч аммиака.

Теоретический выход карбамида рассчитывается по химической реакции формулы (1) через расходные коэффициенты, которые составляют 0,58 тонн аммиака и 0,77 тонн диоксида углерода на тонну синтезируемой мочевины. Во втором и третьем способах утилизации продувочных газов углекислый газ выделяется из блока аминовой очистки АВС

от CO_2 . Здесь ограничивающим фактором может являться количество углекислого газа, извлеченного из технологического газа для синтеза аммиака. Как и в первом технологическом решении, достаточное количество CO_2 можно доизвлечь из дымовых газов печи конверсии и полностью задействовать синтезированный аммиак.

Для расчета конечного эксергетического КПД необходимо учесть эксергию водяного пара, которая была подведена для процесса извлечения CO_2 .

Эксергия водяного пара рассчитывается на основе тепловых затрат, приходящихся на аппарат (десорбер) регенерации амина, рабочая температура которого $\sim 130^\circ\text{C}$. Теплоносителем является доступный на производстве водяной пар, нагретый до 200°C при давлении 0,8 МПа.

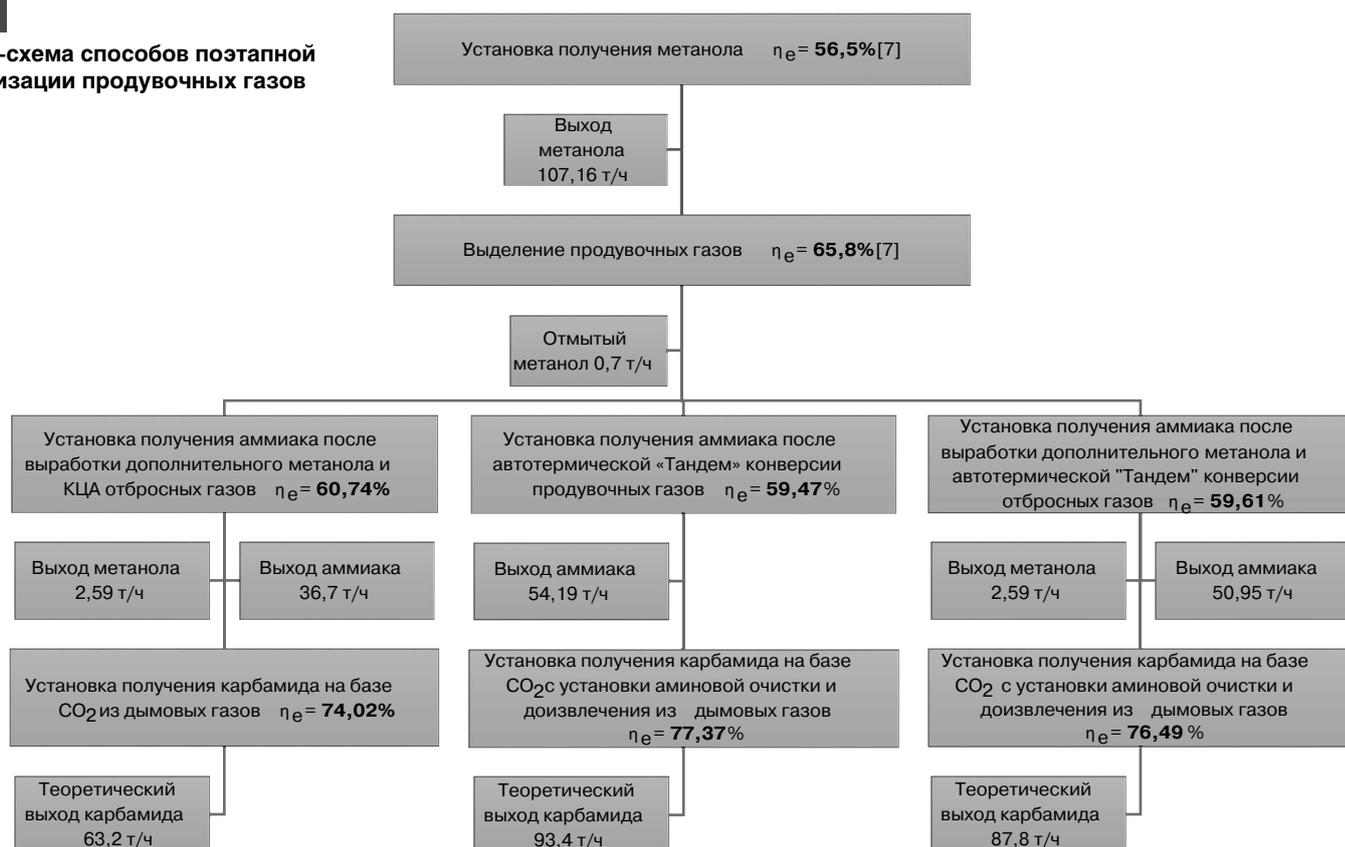
Таблица 7

Основные показатели технологических способов утилизации продувочных газов

Показатель	Номер технологического способа утилизации продувочных газов		
	1	2	3
Производительность по метанолу, кг/ч	110450,0	107860,0	110450,0
Производительность по аммиаку, кг/ч	36700,0	54190,0	50950,0
Эксергетический КПД комплексного производства метанол-аммиака, %	60,67	59,47	59,61
Теоретический выход карбамида, кг/ч	63240,0	93431,0	87844,8
Расход CO_2 для синтеза карбамида, кг/ч	48697,8	71941,9	67640,5
В том числе:			
из блока аминовой очистки АВС;	–	23240,6	19160,5
из дымовых газов	48697,8	48701,3	48480,0
Расход тепла на абсорбцию амина, МДж/ч	207439,7	240469,2	233732,8
Расход водяного пара, кг/ч	90451,9	104854,1	101916,72
Эксергия водяного пара, МДж/ч	73424,3	85115,3	82730,9
Эксергетический КПД комплексного производства метанол-аммиак-карбамида, %	74,02	77,37	76,49

Рис. 4

Блок-схема способов поэтапной утилизации продувочных газов



Согласно публичным данным, теплота абсорбции на аминую очистку кислых газов от CO₂ при использовании метилдиэтанолamina (МДЭА) составляет 1420 кДж/кг [13]. Для извлечения углекислоты из дымовых газов требуется в три раза больше тепла, чем при аминовой очистке газа на стадии подготовки ABC к синтезу аммиака. Это обусловлено слабой растворимостью CO₂ в абсорбенте за счет низкого парциального давления углекислоты в дымовых газах, что приводит к увеличению расхода амина на очистку.

В табл. 7 и на рис. 4 представлены сводная информация по основным технологическим показателям и блок-схема способов поэтапной утилизации продувочных газов соответственно.

Таким образом, изучая вопрос утилизации продувочных газов метанольного производства с целью повышения тер-

модинамической эффективности были исследованы разные технологические пути. Всеми рассмотренными случаями внедрения дополнительных решений было достигнуто увеличение эксергетического КПД основной установки производства метанола за счет выработки аммиака. Совмещенное производство метанол-аммиака позволяет за счет доступного на производстве углекислого газа получить более ценный синтетический продукт – карбамид.

Рассматривая комплексное производство синтетических продуктов первого, второго и третьего порядка, можно утверждать, что однозначных технологических решений нет. В зависимости от потребностей завода и цен на мировом рынке лучше применять тот или иной путь утилизации продувочных газов, оценить и выбрать который можно с помощью эксергетического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Мельников Б.П., Кудрявцева И.А. Производство мочевины. М.: Химия, 1965. С. 61.
3. Метафракс при поддержке Прикамья завершает строительство комплекса АКМ. URL: <https://rg.ru/2021/03/18/reg-pfo/metafraks-pri-podderzhke-prikamya-zavershaet-stroitelstvo-kompleksa-akm.html> (дата обращения 28.02.2022).
4. Ануров С.А. Криогенные технологии разделения газов. М.: АР-Консалт, 2017. 233 с.
5. Кохно Г.В. О некоторых предложениях по усовершенствованию технологии синтеза аммиака // *Вестник КузГТУ*. 2009. № 2. С. 127–129.
6. Лейтес И.Л., Сосна М.Х., Семенов В.П. Теория и практика химической энерготехнологии. М.: Химия, 1988. 280 с.
7. Сосна М.Х., Заволокин К.А., Хаманова А.А. Повышение эффективности производства метанола путем утилизации продувочного газа // *НефтегазоХимия*. 2018. № 3. С. 35–38.
8. Сосна М.Х., Шовкоплас Н.Ю. Охлаждаемые газовые реакторы – опыт десятилетий подтверждает качество // *Газохимия*. 2011. № 3–4. С. 38–40.
9. Анучин К.М., Мирошниченко Д.А. Возможность применения метилдиэтанолamina, активированного пиперазином, в качестве абсорбента для глубокой очистки газа от CO₂ на основании расчетов в программе Petro-SIM // *Вести газовой науки*. 2015. № 1. С. 9–16.
10. Семенов В.П. Производство аммиака. М.: Химия, 1985. 368 с.
11. Мельников Е.Я. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. М.: Химия, 1986. 512 с.
12. Limiting reactant and reaction yields. URL: <https://www.khanacademy.org/science/chemistry/chemical-reactions-stoichiome/limiting-reagent-stoichiometry/a/limiting-reagents-and-percent-yield/> (дата обращения 17.10.2021).
13. Очистка углеводородных газов этанолaminaми. URL: <https://pumpunion.ru/articles/purification-of-hydrocarbon-gases-with-ethanolamines/> (дата обращения 03.12.2021).

REFERENCES

1. Sosna M.KH., Zavolokin K.A., Khamanova A.A. Improving the efficiency of methanol production by simple methods of purge gas utilization. *NefteGazokhimiya*, 2019, no. 3–4, pp. 41–45 (In Russian).
2. Mel'nikov B.P., Kudryavtseva I.A. *Proizvodstvo mocheviny* [Urea production]. Moscow, Khimiya Publ., 1965. p. 61.
3. *Metafraks pri podderzhke Prikam'ya zavershaet stroitel'stvo kompleksa AKM* (Metafrax, with the support of the Kama region, completes the construction of the AKM complex) Available at: <https://rg.ru/2021/03/18/reg-pfo/metafraks-pri-podderzhke-prikamya-zavershaet-stroitelstvo-kompleksa-akm.html> (accessed 28 February 2022).
4. Anurov S.A. *Kriogennyye tekhnologii razdeleniya gazov* [Cryogenic technologies for gas separation]. Moscow, AR-Konsalt Publ., 2017. 233 p.
5. Kokhno G.V. On some proposals for improving the technology of ammonia synthesis. *Vestnik KuzGTU*. 2009, no. 2, pp. 127–129 (In Russian).
6. 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.
7. 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).
8. Sosna M.KH., Shovkoplyas N.YU. Cooled gas reactors – experience of decades confirms the quality. *Gazokhimiya*, 2011, no. 3–4, pp. 38–40 (In Russian).
9. Anuchin K.M., Miroshnichenko D.A. The possibility of using piperazine-activated methyl-diethanolamine as an absorbent for deep gas purification from CO₂ based on calculations in the Petro-SIM program. *Vesti gazovoy nauki*, 2015, no. 1, pp. 9–16 (In Russian).
10. Semenov V.P. *Proizvodstvo ammiaka* [Ammonia production]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 368 p.
11. Mel'nikov YE.YA. *Spravochnik azotchika: Fiziko-khimicheskiye svoystva gazov i zhidkostey. Proizvodstvo tekhnologicheskikh gazov. Ochistka tekhnologicheskikh gazov. Sintez ammiaka* [Azote specialist's reference book: Physical and chemical properties of gases and liquids. Production of process gases. Purification of process gases. Synthesis of ammonia]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 512 p.
12. *Limiting reactant and reaction yields* Available at: <https://www.khanacademy.org/science/chemistry/chemical-reactions-stoichiome/limiting-reagent-stoichiometry/a/limiting-reagents-and-percent-yield/> (accessed 17 October 2021).
13. *Ochistka uglevodородnykh gazov etanolaminami* (Purification of hydrocarbon gases with ethanolamines) Available at: <https://pumpunion.ru/articles/purification-of-hydrocarbon-gases-with-ethanolamines/> (accessed 03 December 2021).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ / INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Заволокин Кирилл Александрович, аспирант кафедры газохимии, Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина.

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

Соколинский Юрий Абрамович, к.т.н., консультант кафедры газохимии, Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина.

Kirill A. Zavolokin, Postgraduate Student of the Department of Gaschemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas.

Michael KH. Sosna, Dr. Sci. (Tech.), Prof. of the Department of Gaschemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas.

Yuriy A. Sokolinskiy, Cand. Sci. (Tech.), Consultant of the Department of Gaschemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas.