

УДК 539.193 + 541.65 + 661.721.42

О.Б. Целіщев

Аналіза енергетичних та економічних показників процесу прямої конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах

Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, пр-кт Радянський, 59^а, м. Северодонецьк, Луганська обл., 93400, Україна

Приведена аналіза прямих матеріальних витрат на виробництво метанолу за методом прямої конверсії метану в «м'яких» умовах. На прикладі напівпромислової устави потужністю 2 т за метанолом на добу проведені розрахунки енергетичних показників устави. Для покращення економічних показників запропоновано здійснити рециркуляцію газу та нітратної кислоти, а холодильник продукуючої суміші використовувати в якості економайзера. Показано, що витрата ~22% циркуляційного газу є цілком достатньою для забезпечення енергетичних потреб устави на підігрів реагентів та пароутворення. Прямі матеріальні витрати на виробництво 1 т метанолу за новим методом складають ~1860 грн.

Ключові слова: метан, пряма конверсія, УФ-випромінювання, технологічна схема, енергетичні витрати, прямі матеріальні витрати.

A.B. Tselishchev

Analysis Energy and Economic Factors of the Process to Direct Conversion of the Methane in Methanol in "Soft" Condition

The Technological institute East of Ukraine National University of the name of Volodymyra Dalya, 59^a, Soviet Str., Severodoneck, Lugansk of reg., 93400, Ukraine

Analysis of the direct material expenses is executed in work on production methanol method to direct conversion of the methane in methanol in "soft" condition. On example floor industrial installation by power 2000 kgs methanol in day is organized calculation of the energy factors of the installation. For improvement of the economic factors is offered realize recirculation of gas and nitrate acid, but refrigerator grocery mix to use as heater. It is shown that consumption ~ 22% circulation gases wholly sufficient for ensuring the energy necessities of the installation on heating reagent and vaporizations. The direct material expenses on production 1 tone methanol offered by method form ~1860 UAH.

Key words: methane, straight line conversion, UF-radiation, technological scheme, energy expenses, direct material expenses.

Стаття постуила до редакції 21.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Природний газ є основною сировиною для цілого ряду виробництв, у тому числі й для виробництва метанолу. Основна складність роботи з природним газом є відносна «пасивність» метану в «м'яких» умовах (наприклад, атмосферний тиск, температура 373 К), який є

його основним компонентом (до 98%). Метанол у сучасних виробничих технологічних схемах одержують із природного газу за температури 493 – 553 К і тиску 5 – 8 МПа у декілька стадій: природний газ спочатку перетворюють у синтез-газ шляхом риформінгу із парою, який потім на мідно-алюмо-цинковому катализаторі перетворюється на метанол.

Сучасні виробництва метанолу являють собою складні багатостадійні технологічні схеми, для яких характерним є наявність значної кількості обладнання, складні умови протікання процесів (високий тиск та температура) і, як наслідок цього, технологічні процеси за цими схемами є енерго- та матеріалоємними. Технологія, що покладена в основу сучасних виробництв метанолу, передбачає отримання на початкових стадіях процесу синтез-газу, вартість якого складає 50-75% вартості метанолу. Крім того, цей процес є достатньо складним, а будівництво сучасного виробництва метанолу вимагає величезних капіталовкладень [1].

«Пряме» перетворення метану в метанол при нормальних умовах давно є предметом пильної уваги дослідників тому, що низькотемпературні процеси є менш енергоємними й більш селективними. Отже, метанол, що отримано шляхом прямого перетворення метану в «м'яких» умовах повинен мати меншу собівартість і, відповідно, бути значно конкурентоспроможним у порівнянні із метанолом, що отримано за відомими способами.

У [2, 3] запропоновано та теоретично обґрунтовано процес прямої фото-автокаталітичної конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах.

Метою даної роботи є оцінка енергетичних і прямих матеріальних витрат на виробництво метанолу за методом прямої конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах.

I. Устава для виробництва метанолу

У роботах [4, 5] запропоновано устату та реактор для здійснення нового способу виробництва метанолу [2, 3].

Схему устави, яка дозволяє отримувати до 2 т метанолу на добу за прямою конверсією метану до метанолу в «м'яких» умовах, приведено на рис. 1.

До складу технологічної схеми (рис. 1) входить: система регулювання тиску газу (редуктор) (1), блок підготовки води (2), регулюючий клапан подачі води (3), дозатор нітратної кислоти (4), газова топка (5), гібридний паровий казан (6) (може працювати як від електрики, так і на газі), реактор конверсії (7), що обладнано електропідігрівачем (8) та джерелом (джерелами) УФ – випромінювання (9), холодники (10), (12), сепаратори (11), (13), збірник метанолу (14), компресор газу (15), регулюючий клапан витрати паливного газу (16). Ступень конверсії вуглеводневої сировини до метанолу досягає ~10,0 %.

Важливою умовою роботи устави є якість води, що використовується для отримання пари, тому що карбонати кальцію та магнію, які містяться в ній, забруднюють устаткування. Процес є неперервним з поверненням на вхід устави газу, що не прореагував, та оберненої води. Останні процеси значно впливають на ступінь конверсії вуглеводневої сировини, і, в першу чергу, за рахунок забруднення кварцових стекел, через які відбувається опромінювання газової

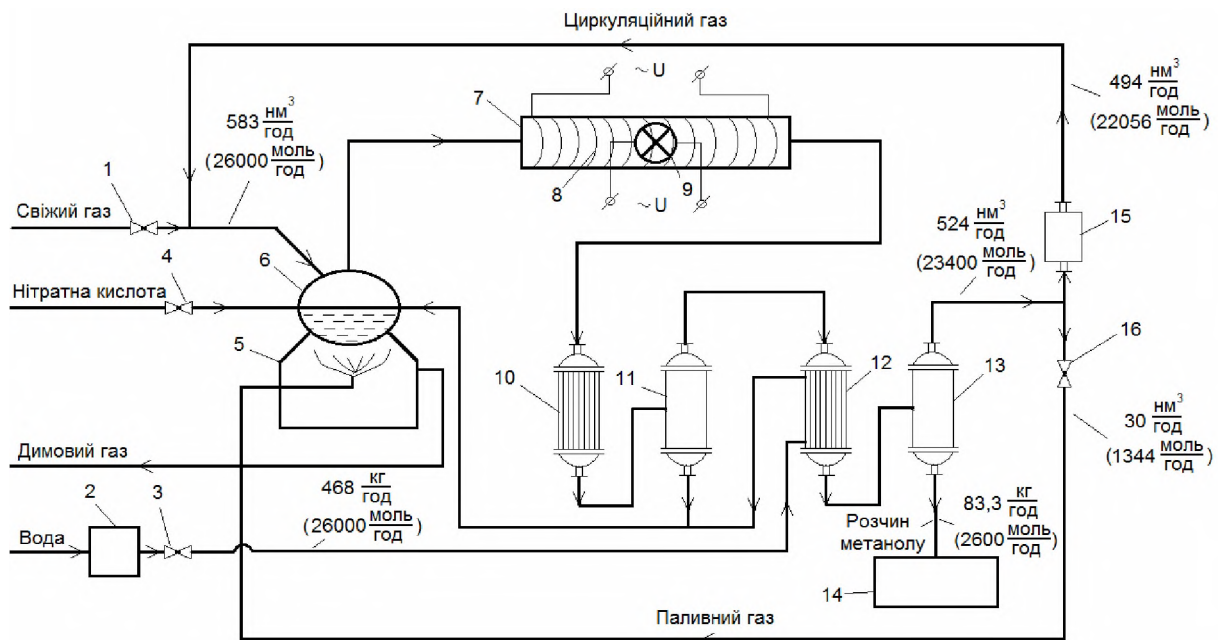


Рис. 1. Схема устави отримання метанолу за методом прямої конверсії метану до метанолу в «м'яких» умовах

суміші. В якості блока підготовки води може бути використаний порожній циліндричний апарат, заповнений йонообмінними смолами.

II. Технологія виробництва метанолу

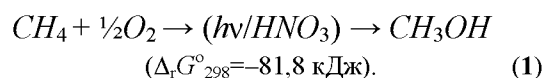
Устава працює в такій спосіб. Природний газ через систему регулювання тиску (1) після змішування із оберненим газом подається у гібридний паровий казан (6). Також у гібридний паровий казан (6) подається вода із блоку підготовки води (2). Процес пароутворення відбувається за рахунок роботи електротену або за рахунок тепла спалювання газу в топці казана (5). Із казана парогазова суміш трубопроводом потрапляє в реактор конверсії (7). З реактору парогазова суміш потрапляє на охолодження та конденсацію. Процес роздільної конденсації запропоновано проводити в апаратах (10) – (13). Перший холодильник (10) може бути повітряним. Його завдання охолодити парогазову суміш до температури ~ 373 К, при цьому відбудеться конденсація пари нітратної кислоти та частинна конденсація водяної пари. Конденсат водяної пари та пари нітратної кислоти відділяється від газової суміші, що містить метанол, у сепараторі (11) і потрапляє у паровий казан (6). Такий технологічний прийом дозволить значно скоротити витрату тепла (електроенергії або газу) на підігрів води до температури кипіння, забезпечити циркуляцію води та нітратної кислоти. З виходу з сепаратору (11) газ, що не вступив у реакцію, водяна пара та метанол, що утворилися в реакторі, потрапляють на охолодження та конденсацію у холодильник (12). Холодник (12) може бути як повітряним, так і водяним. Якщо холодильник (12) є водяним, то охолодження та конденсація відбувається за рахунок підігріву води, яка потрапляє в холодильник (12) із станції підготовки води (2). Підігріта до температури ~ 323 К вода з холодильника (12) може подаватися у гібридний паровий казан (6). У цьому випадку холодильник (12) буде виконувати функцію економайзера. Це також дозволить зменшити енерговитрати на переробку вуглеводневої сировини. Суміш із холодильника (12) потрапляє в сепаратор (13), в якому відбувається відділення метанолу, що утворився в результаті конверсії, та води, яка не сконденсувалась після охолодження у холодильнику (12). Водний розчин метанолу з виходу сепаратора (13) подається в ємність зберігання метанолу (14), з якої розчин метанолу потрапляє в дистиляційний апарат (на схемі не показано). Газ, що не вступив у реакцію, та діоксид азоту, який не перетворився на нітратну або нітритну кислоту, подаються на вхід газового компресору (15). Компресор може приводитися в рух, наприклад, за рахунок електричної енергії. Під час компресування в компресорі (15) циркуляційний газ потрапляє на

вхід гібридного парового казана (6), де він змішується зі свіжим газом, що надходить в уставу через регулюючий клапан (1). У паровому казані газ змішується з водяною парою та парою нітратної кислоти, нагрівається до температури процесу та подається в реактор конверсії, де суміш опромінюється УФ-проміннями від джерела (9). Рівень у паровому казані підтримується на заданому рівні за рахунок подачі до нього води зі станції (2).

Для зменшення витрат на виробництво метанолу, частину циркуляційного газу після сепаратора (13) відбирають у якості паливного газу для функціонування парового казана. У такому випадку свіжий газ необхідно подавати у кількості, що відповідає кількості газу, що перетворився на метанол, та паливного газу.

Нітратна кислота, яка в цьому процесі виконує функцію каталізатора, під час пуску уставу у відповідній кількості подається у паровий казан (6). У процесі роботи технологічна схема забезпечує циркуляцію нітратної кислоти. У разі виносу нітратної кислоти із продуктами синтезу, її концентрація підтримується на заданому рівні шляхом дозування кислоти в казані (6) через дозатор кислоти (4).

У загальному вигляді рівняння утворення метанолу за новим методом має вигляд:



Квантово-хемічними розрахунками обґрунтовано автокаталітичний механізм утворення метанолу, який включає такі стадії [3]:

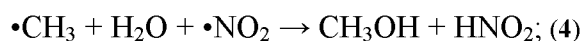
1) фото-дисоціацію пари нітратної кислоти з генерацією радикалів $\bullet\text{OH}$ і $\bullet\text{NO}_2$:



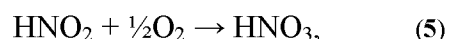
2) активацію метану OH -радикалом з утворенням метильного радикалу:



3) реакцію взаємодії метильного радикалу з водою під час каталітичної дії $\bullet\text{NO}_2$:



4) реакцію окиснення нітритної кислоти в нітратну:



яка завершує автокаталітичний цикл конверсії метану в метанол.

III. Розрахункова частина

Визначимо витрату природного газу, яку необхідно подавати до уставу в якості сировини. Для цього знайдемо кількість молей метанолу, що утворюється за 1 год.:

$$V_{CH_3OH} = \frac{2000}{24} \cdot \frac{1}{32 \cdot 10^{-3}} \frac{\text{моль}}{\text{год}} \approx 2600 \frac{\text{моль}}{\text{год}}. \quad (6)$$

Відповідно до механізму реакції, кількість метану, що необхідна для здійснення цієї реакції складає:

$$V_{CH_4} = V_{CH_3OH} \approx 2600 \frac{\text{моль}}{\text{год}}, \quad (7)$$

що відповідає витраті природного газу

$$F'_{CH_4} \approx 58 \frac{\text{нм}^3}{\text{год}}. \text{ З урахуванням того, що ступінь}$$

конверсії метану до метанолу складає ~10%, витрата газу на вході устави має складати

$$F_{CH_4} \approx 580 \frac{\text{нм}^3}{\text{год}}.$$

Значна кількість природного газу (~90%) не вступає в реакцію. На виході з сепаратора (13) цей газ має практично такий самий склад, як і на вході в уставу, тому він може бути використаний в якості сировини повторно та в якості палива для отримання водяної пари та електроенергії.

Об'ємне співвідношення газ:водяна пара при здійсненні процесу складатиме від 10:1 до 1:1. Для розрахунку візьмемо найдорожчий варіант, коли співвідношення складає 1:1. Тобто витрата

$$\text{води на пароутворення має бути } F_{H_2O} = 1,45 \frac{\text{м}^3}{\text{год}}.$$

Для отримання водяної пари використовується вода, що конденсується після охолодження реакційної суміші у холодильнику (10) (температура ~368 К), та вода, що використовується у якості холодоагенту в холодильнику (12) (температура ~323 К). У середньому температура води, що подається в казан складатиме ~353 К.

Витрата тепла, що необхідно для нагрівання води до температури кипіння складатиме:

$$Q_1 = F_{H_2O} c_{H_2O} \Delta T_{H_2O} = 1450 \cdot 4190 \cdot 20 = 122 \frac{\text{МДж}}{\text{год}}, \quad (8)$$

де $F_{H_2O} = 1450 \frac{\text{кг}}{\text{год}}$ – витрата води в казані;

$$c_{H_2O} = 4190 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \text{ – теплоємність води,}$$

$$\Delta T_{H_2O} = 20 \text{ К} \text{ – зміна температури води.}$$

Для того щоб перетворити цю кількість води на пару необхідне тепло:

$$Q_2 = F_{H_2O} \lambda_{H_2O} = 1450 \cdot 2,26 \cdot 10^6 = 3277 \frac{\text{МДж}}{\text{год}}, \quad (9)$$

де $\lambda_{H_2O} = 2,26 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$ – теплота випаровування води.

Температура природного газу на вході до казану становитиме 303 К. Для того, щоб нагріти газ, що подається у реактор до температури процесу, слід витратити таку кількість тепла:

$$Q_3 = F_{CH_4} c_{CH_4} \Delta T_{CH_4} = 26000 \cdot 50,3 \cdot 70 = 91,5 \frac{\text{МДж}}{\text{год}}, \quad (10)$$

де $F_{CH_4} = 26000 \frac{\text{моль}}{\text{год}}$ – витрата газу;

$$c_{CH_4} = 50,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \text{ – теплоємність газу;}$$

$$\Delta T_{CH_4} = 70 \text{ К} \text{ – зміна температури газу.}$$

Таким чином, загальна витрата кількості тепла (без врахування втрат у навколишнє середовище), що необхідна для здійснення процесу, становить:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 \approx 3500 \frac{\text{МДж}}{\text{год}}. \quad (11)$$

Якщо врахувати коефіцієнт корисної дії казана на рівні ~70%, то можна визначити витрату тепла, яку необхідно отримати в топці казана. Вона дорівнюватиме ~5000 МДж/год.

Кількість газу, що необхідно спалити для отримання такої кількості тепла, можна визначити за формулою:

$$V_n = \frac{Q}{r} = \frac{5000000000 \text{ моль}}{894000 \text{ год}} = 5600 \frac{\text{моль}}{\text{год}}, \quad (12)$$

де $r = 894000 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ – теплота згоряння газу, що

відповідає витраті паливного газу $F_n \approx 125 \frac{\text{нм}^3}{\text{год}}$.

З наведеного розрахунку можна зробити висновок, що витрата ~22 % оберненого газу на опалення казана є цілком достатньою і повністю задовольняє енергетичним витратам устави на пароутворення та підігрів реагентів.

Для функціонування устави потрібна електрична енергія. Споживана потужність для освітлення та обігріву реактора, а також на забезпечення циркуляції газу складає 5 кВт/год.

Зведемо показники прямих матеріальних витрат за 1 год. роботи запропонованої устави в таблицю. При розрахунках було використано тарифи на воду та електроенергію для промислових виробництв станом на 01.04.2010 р. Вартість газу українського видобутку складає 85 дол. США/тис. н.м³ або 680 грн./тис. н.м³.

Так як за одну годину устава дозволяє отримати 83,3 кг метанолу, то за даними табл. 1 можна знайти вартість прямих матеріальних витрат на виготовлення 1 т метанолу. Вона складатиме 1859,06 грн./тона. Враховуючи, що ринкова вартість метанолу на українському ринку складає 4000 – 4500 грн./тона, отримані економічні показники нової устави є цілком задовільними.

Прямі матеріальні витрати на 1 год. роботи устави з газовим котлом

Найменування	Кількість	Вартість одиниці, грн.	Сума, грн.
Газ на конверсію	0,058 тис. н.м ³	680	39,44
Електроенергія на освітлювальну уставу	5 кВт/год.	0,7714	3,86
Газ на пароутворення	0,125 тис. н.м ³	680	85,00
Вода	1,45 м ³	2,18	3,16
Кислота нітратна	0,015 т	1560	23,40
Всього	–	–	154,86

Висновки

Запропонована устава характеризується незначною кількістю апаратів, малою метало- та енергоємністю, тому може бути розміщена навіть на автоплатформі. Це дозволить використати такі устави на малих родовищах, до яких недоцільно проводити магістральні газопроводи, на родовищах із малим тиском, наприклад, зі

свердловин вже непридатних для промислового видобування. Крім того, в якості сировини можна використовувати вугільний метан.

На підставі проведеної аналізи, можна зробити висновок, що метанол, який отримано за методом прямої конверсії метану до метанолу в «м'яких» умовах, є цілком конкурентоспроможним, а метод вартий подальшого вдосконалення та впровадження.

Література

1. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия метана / В.С. Арутюнов, О.В. Крылов // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 12. – С.1216-1245. – Библиогр.: с. 1241 - 1245 (296 назв.).
2. Целищев А.Б., Захарова О.И., Лория М.Г., Захаров И.И. Физико-химические основы процесса конверсии метана в метанол в «мягких» условиях // Сучасні проблеми фізичної хімії: Матеріали IV Міжнар. Конф. (MODERN PROBLEM OF PHYSIKAL CHEMISTRY 2009). – Донецьк, 2-6 вересня. – 2009. – С.106-107.
3. Целищев А.Б. Физико-химические основы фото-автокаталитического процесса окисления метана в метанол / А.Б. Целищев, О.И. Захарова, М.Г. Лория, И.И. Захаров // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. - №4. - С. 43-55. Библиогр.: с. 54-55 (30 назв.).
4. Установка для переработки углеводневої сировини: Пат. 4102 Україна, МКІ В01J12/00. / В.В. Мілоцький, О.Б. Целищев, М.Г. Лорія. - №20031213131; Заявл. 30.12.2003; Опубл. 17.01.2005; Бюл.№1. -8 с.
5. Целищев О.Б. Реактор для проведення процесу фото-автокаталітичної конверсії метану у метанол / О.Б. Целищев // Хімічна промисловість України. – 2010. - №4 (99). – С. 8-11. Библиогр.: с. 11 (6 назв.).

Целищев О.Б. – кандидат технічних наук, доцент кафедри комп'ютерно-інтегрованих систем управління.

Рецензент

Кудюков Ю.П. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології переробки полімерів Технологічного інституту Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.