

I.O. СЛАБУН, канд. техн. наук, НТУ «ХП», м. Харків, Україна

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ МЕТАНОЛУ НЕПОВНИМ ОКИСНЕННЯМ ВУГЛЕВОДНІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕНЕРГІЇ ВІДХІДНОГО ГАЗУ

Запропонована технологія використання (на стадії одержання метанольного продукту-сирцю) енергії відхідного газу виробництва метанолу неповним окисненням вуглеводнів природного газу киснем або киснем повітря за умови подачі відхідного газу на газорозподільні станції (ГРС) і/або для внутрішнього споживання шляхом дроселювання відхідного газу до тиску ГРС з наступним використанням його як холодоагента для остаточного охолодження післяреакційної суміші перед сепарацією. Наведені приклади заощадження охолоджувальної води і/або збільшення вилучення метанолу з відхідного газу за цією технологією.

The technology of use of energy of departing gas of manufacture methanol by incomplete oxidation of hydrocarbons of natural gas by oxygen or air oxygen at a reception stage methanol a raw is offered under condition of giving effluent gas on gas-distributing is offered station (GDS) and or for internal consumption by a way throttling effluent gas to pressure GDS with its following use as refrigerant for definitive cooling after reactionary to a mix before separation. Savings examples collig waters and-or exception increases methanol from effluent gas on this technology are resulted.

Суть проблеми. Компоненти природного газу (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, CO_2 , H_2S , N_2 , ін.) з водою, льодом та водяною парою при підвищених тисках і помірних температурах утворюють гідрати – тверді кристалічні з'єднання зовні схожі на лід або сніг [1 – 3].

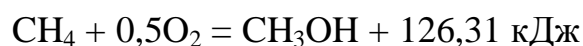
За своєю структурою газові гідрати є сполуками впровадження (клатрати), які утворюються шляхом упровадження молекул газу (наприклад, компонентів природного газу) у порожнечі кристалічних структур, створених із молекул води. Загальна формула індивідуальних газових гідратів $\text{M} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де значення «n» коливається в межах 5,75 – 19 [4] залежно від структури гідрату і молекули M та її розміру. Чим вище тиск, тим вище температура утворення і існування гідратів. Зі збільшенням розміру молекули газу – гідратоутворювача – збільшується мінімальна температура утворення гідрату при даному тиску. Так, наприклад, метан – основна складова природного газу – утворює гідрат ($\text{CH}_4 \cdot 5,75 \text{H}_2\text{O}$) під тиском 8,0 МПа за температури (+9) °C і нижче. Природний газ під цим тиском – при близько (+15) °C і нижче (залежить від його складу) [3]. У зв'язку з цим при видобуванні та транспортуванні приро-

днога газу утворюються гідрати природного газу (гідрати компонентів природного газу), які відкладаються на стінках свердловин, трубопроводів, арматури, чим знижують їх пропускну здатність аж до повного припинення проходження газу. Для запобігання утворення гідратів або їх руйнування (інгібування гідратоутворення) впроваджують інгібітори гідратоутворення: метанол, гліколі (етилен, діетилен або триетиленгліколі), водні розчини (30 – 35 мас. %) хлористого кальцію, ін. За своїми фізико-хімічними властивостями [5] найбільш ефективним інгібітором гідратоутворення є метиловий спирт [2 – 4], особливо для північних кліматичних умов.

У теперішній час нафтогазовий комплекс (газові (газоконденсатні) родовища, газотранспортні підприємства) України щорічно витрачає на ці цілі більш як 25,0 тис. т метанолу, Росія – близько 400 тис. т [1]. Сучасні виробництва метанолу – це складні багатостадійні технології з використанням мінімум чотирьох каталітичних процесів, у т. ч. стадії очистки природного газу від сіркосполук. Тому метанол виробляють на спеціалізованих хімічних підприємствах, як правило, віддалених від об'єктів нафтогазового комплексу. У зв'язку з цим витрати на транспортування метанолу до цих об'єктів часто близькі, а інколи і більші ціни метанолу у його Виробника. З метою економії витрат на транспортування метанолу та запобігання ризиків техногенних катастроф при його транспортуванні від Виробника до об'єктів нафтогазового комплексу доцільно метанол виробляти безпосередньо на цих об'єктах неповним окисненням вуглеводнів природного газу киснем повітря. При цьому використовують відсепарований стиснений природний газ газового (газоконденсатного) родовища без додаткової очистки від сіркосполук.

З точки зору продуктивності та селективності витрат кисню (компримування повітря – основна складова енерговитрат) оптимальні параметри процесу окиснення: концентрація кисню у вихідній суміші (природний газ – повітря) не більше 3,0 об. %, $P = 7,5 - 10,0$ МПа, $330 - 450$ °С. При цьому степе́нь перетворення вуглеводнів у перерахунку на метан становить 3,5 – 4,0 відн. %, а об'єм відхідного газу установки на 10 – 12 % відн. більше об'єму реакційного природного газу, який подається на процес окиснення.

При неповному окисненні вуглеводнів перебігає ряд паралельно-послідовних радикально-ланцюгових реакцій [5, Гл. 13]. У зв'язку з цим поряд з утворенням цільового продукту (метанолу) за реакцією



одночасно утворюється ряд побічних продуктів. Із останніх деякі також є інгібіторами [2] (у сумарній кількості до 5 мас. % у метанольному продукті – сирці): етиловий, ін. вищі спирти; вищі альдегіди; ацетон, вищі кетони; ефіри [5, Гл.13; 6].

Розрахунками показано, що сумарний гідравлічний опір обладнання від входу в реакторний блок до виходу із сепаратора не перевищує 0,3 – 0,4 МПа. Відхідний газ установки – неспрацьований природний газ, розбавлений азотом повітря та несконденсованими продуктами окиснення, – під тиском близько 7,5 – 9,6 МПа спрямовують у магістральний газопровід або до розподільної газової станції (ГРС), частково, а за необхідності і повністю, – на внутрішні потреби промислу.

Мета роботи: розробити технологію метанолу окисненням вуглеводнів з використанням енергії стискання відхідного газу для зменшення витрат охолоджувальної води і/або збільшення вилучення метанолу із цих газів у разі їх спрямування у розподільні газові мережі (на ГРС або для внутрішніх потреб).

У більшості запропонованих технологій виробництва метанолу неповним окисненням вуглеводнів природного газу остаточне охолодження після реакційної газової суміші перед сепарацією метанольного продукту-сирцю МП-С передбачене [7, 8] у апаратах повітряного охолодження АПО. У результаті температура сепарації, принаймні, у літню пору року буде близькою до 50 °С, що призведе до 15 – 17 %-вих втрат метанолу (при $P_{\text{сеп}} \approx 7,5$ МПа) з відхідним газом. Нами запропоноване [9] остаточне охолодження після реакційної суміші перед сепарацією проводити у водяному холодильнику (після АПО), що дає змогу охолодити її до 30 °С, а втрати метанолу із-за виносу з відхідним газом знизити до близько 7 відн. %, тобто у 2,4 рази. Але водяне охолодження потребує додаткових витрат на підживлення та подачу оборотної охолоджувальної води у теплообмінник.

У разі подачі відхідного газу установки у розподільні газові мережі і/або для внутрішніх потреб стає можливим використання енергії його стиснення для покращення техніко-економічних показників виробництва, а саме: зниження втрат охолоджувальної води і/або підвищення вилучення метанолу із післяреакційної парогазової суміші. Вирішення цієї задачі стає можливим через те, що відхідний газ установки ВГУ перед його подачею на ГРС дрослюють від тиску сепарації до тиску розподільних газових мереж (1,2 або 0,6 МПа). При цьому температура відхідного газу знижується і його використовують як холодоагент у додатково встановленому холодильнику-

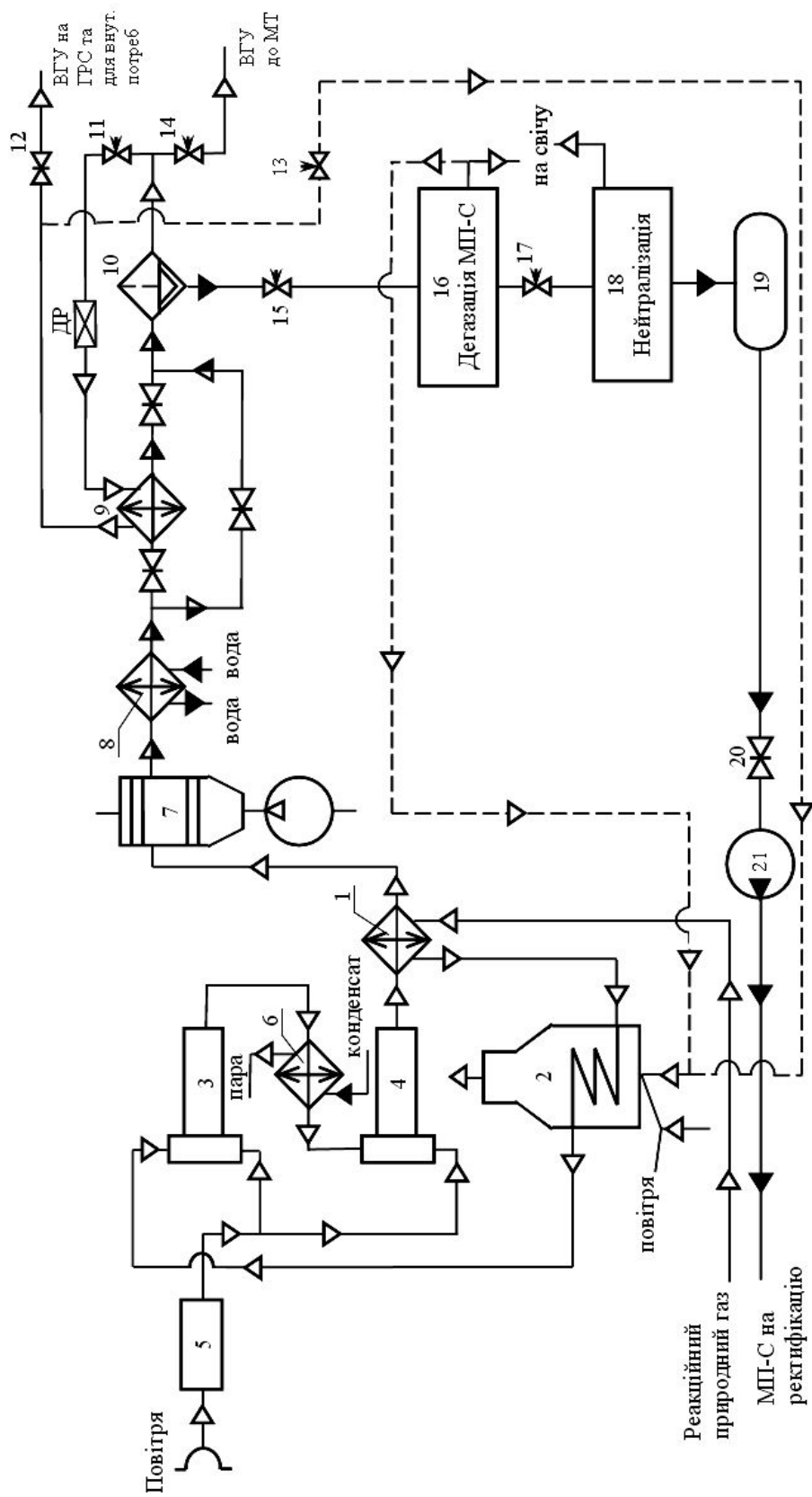
конденсаторі «газ-газ» для остаточного охолодження післяреакційної суміші перед сепарацією. Останню проводять під тиском практично рівному тиску неповного окиснення.

Технологія метанолу неповним окисненням вуглеводнів природного газу киснем повітря при спрямуванні ВГУ на ГРС або для внутрішніх потреб (на спалювання) полягає в наступному. Реакційний природний газ РПГ, відсепарований від скрапленої вологи та вуглеводневого конденсату, під тиском 7,5 – 10,0 МПа подається у міжтрубний простір рекуперативного теплообмінника 1 (рисунок), де нагрівається теплом післяреакційної суміші до температури, яка забезпечує початок перебігу реакцій окиснення вуглеводнів (після змішування РПГ з повітрям) у реакторі 3 I-ого ступеня окиснення та температуру на виході із 3 не більше 450 °С. Після 1 РПГ подається по трубному простору вогневого підігрівника 2 у змішувач реактора 3 I-ого ступеня окиснення. Підігрівник 2 вмикається у роботу при пуску установки або за необхідності регулювання теплового режиму у реакційному блоці 3-6-4. Повітря стиснене у блоці компресорних машин 5 до такого ж тиску, як і РПГ, і відсепароване від водяного конденсату та компресорного мастила розділяється на два потоки. Перший потік подається на змішування з РПГ у реактор 3, другий – у реактор 4. У реакторах 3, 4 проходять реакції окиснення вуглеводнів РПГ, у тому числі з утворенням цільового продукту (метанолу).

Післяреакційна парогазова суміш, яка виходить із реакційного блоку з температурою не вище 450 °С послідовно охолоджується у трубних просторах рекуперативного теплообмінника 1, апарата повітряного охолодження 7 та водяного холодильника-конденсатора 8 (більш детальний опис технології від подачі сировини у реакторний блок до теплообмінника 8 наведений у роботі [5, с. 521 – 527]).

Порівняно з запропонованою раніше технологією [5, с. 521 – 527; 9] у даній роботі остаточне охолодження післяреакційної суміші перед сепарацією пропонується проводити у додатково встановленому холодильнику-конденсаторі 9 типу «газ – газ». Після 9 метанольний продукт – сирець МП-С відділяється у сепараторі 10 і спрямовується у вузол дегазації 16, а потім у вузол нейтралізації 18 домішок органічних кислот. Із ємності 19 нейтралізований МП-С подається на ректифікацію, де отримують метанольний продукт – інгібітор гідратуутворення та формалін.

У разі подачі газів сепарації (відхідного газу установки ВГУ) на ГРС або для внутрішніх потреб їх спрямовують на дроселювання у пневмодроселі ДР



ДР – пневмодросель; ВГУ – відхідний газ установки; ГРС – газорозподільна станція; МТ – магістральний газопровід

1 – рекуперативний теплообмінник; 2 – підігрівник пусковий вогняний; 3 – реактор I-го ступеня окиснення;

4 – реактор II-го ступеня окиснення; 5 – блок компресорних машин повітря; 6 – котел-утилізатор;

7 – апарат повітряного охолодження; 8 – холодильник-конденсатор водяний; 9 – холодильник - конденсатор «газ-газ»; 10 – сепаратор;
10–15, 17, 20 – арматура трубопроводів; 18 – ємність; 21 – насос

Рисунок – Принципова технологічна схема отримання метанольного продукту-сирцю (МП-С) неповним окисненням природного газу киснем повітря з використанням енергії вихідного газу установки

до тиску розподільних газових мереж. Охолоджений після ДР відхідний газ установки спрямовують у міжтрубний простір 9, де остаточно охолоджується післяреакційна суміш перед сепарацією.

Технологія дозволяє регулювати: використати ефект дроселювання для максимального вилучення метанолу (для максимального збільшення продуктивності по метанолу при незмінних витратах сировини), чи для максимальної економії витрат охолоджувальної води або частково на те і на інше (таблиця).

Таблиця

Оцінка використання ефекту дроселювання відхідного газу виробництва метанолу (стадія МП-С) неповним окисненням ($P = 7,85$ МПа) вуглеводнів киснем повітря (температура охолоджувальної води у теплообміннику 8: вхід 20 °С; вихід 35 °С)

Параметр	Приклад 1 (без використання ефекту дроселювання)	Приклад 2	Приклад 3	Приклад 4
1. Тиск на виході із сепаратора, $P/P_{абс}$, МПа/ МПа	7,63/7,73	7,59/7,69	7,59/7,69	7,59/7,69
2. Тиск відхідного газу після дроселя ДР, $P/P_{абс}$, МПа/ МПа	-	0,60/0,70	1,20/1,30	0,60/0,70
3. Температура після дроселя ДР, °С	-	8	(-1)	(-4)
4. Температура відхідного газу на виході із установки, °С	30 (після сепаратора)	21 (після теплообмінника 9)	14 (після теплообмінника 9)	16 (після теплообмінника 9)
5. Температура сепарації, °С	30	30	18	20
6. Питома* витрата охолоджувальної води у теплообміннику 8, $m^3/t CH_3OH$	48,8	25,2	47,2	36,1
7. Заощадження витрат охолоджувальної води порівняно з прикладом 1, відн. %	-	48,4	3,3	26,0
8. Концентрація пари у вихідному газі, об. %:				
- метанолу	0,077	0,077	0,045	0,050
- води	0,035	0,035	0,018	0,020
9. Збільшення продуктивності установки по метанолу порівняно з прикладом 1:				
- відн. %	-	0	3,4	2,9
- у фактичному вимірі (за продуктивності* 3290 т CH_3OH / рік), т CH_3OH / рік	-	0	112	95

* – у перерахунку на 100 %-ий метанол у МП-С, який подається на ректифікацію

Якщо витрати охолоджувальної води залишити такими як і у технології без використання ефекту дроселювання (табл., приклад 3), то буде досягнута найбільш низька температура сепарації, а отже досягнуте максимальне вилучення метанолу із післяреакційної суміші; якщо, знижуючи витрати охолоджувальної води у 8, підтримувати температуру на виході із 9 (температуру сепарації) таку, як і без використання ефекту дроселювання, – одержимо максимальне заощадження охолоджувальної води (табл., приклад 2).

Приклад 4 підтверджує можливість одночасного часткового зменшення витрат охолоджувальної води і збільшення вилучення метанолу.

Після дроселювання відхідного газу гідрати його компонентів утворюватися не будуть, так як концентрація парів метанолу у відхідному газі для всього можливого інтервалу температур сепарації хоча і мала, але більше як у два рази перевищує концентрацію водяної пари у цьому газі (табл.).

Висновки.

При виробництві метанольного продукту-інгібітору гідратуутворення неповним окисненням вуглеводнів природного газу киснем (киснем повітря) у разі спрямування відхідного газу виробництва на газорозподільну станцію або для внутрішніх потреб промислу (чи газотранспортного підприємства) дроселювання відхідного газу виробництва з наступним використанням його як холодоагенту для остаточного охолодження післяреакційної суміші перед сепарацією дозволить зменшити питомі витрати охолоджувальної води на близько 48 відн. % або, при незмінних витратах охолоджувальної води, підвищити продуктивність установки по метанолу при незмінних витратах сировини і енергоресурсів (вихід метанолу) на 3,4 відн. %.

За продуктивності установки 3290 т CH_3OH / рік у перерахунку на 100 %-ий метанол, на яку за участю автора розроблений технологічний регламент на проектування, максимальне заощадження охолоджувальної води становитиме 77,6 тис m^3 / рік або, при незмінних витратах охолоджувальної води, максимальне збільшення виходу метанолу – 112 т/ рік.

При використанні ефекту дроселювання відхідного газу виробництва є можливість регулювати кількість заощадження охолоджувальної води з одночасним збільшенням вироблення метанолу (за незмінних сумарних витрат ресурсів) порівняно з технологією метанолу цим методом без використання енергії стиснення відхідного газу установки.

Технологія запобігає утворенню гідратів компонентів відхідного газу після його дроселювання.

Список літератури: 1. *Истомин В.А.* Технология предупреждения гидратообразования в промышленных системах: проблемы и перспективы / [В.А. Истомин, Р.М. Минигулов, Д.Н. Грицишин, В.Г. Квон] // Газохимия. – 2009. – № 6. – С. 32 – 40. 2. *Бухгалтер Э.Б.* Метанол и его использование в газовой промышленности / Э.Б. Бухгалтер. – М.: Недра, 1986. – 238 с. 3. *Розгонюк В.В.* Експлуатаційникові газонафтового комплексу: довідник / В.В. Розгонюк, Л.А. Хачикян, М.А. Григіль. – К.: Росток, 1998. – 432 с. 4. *Гриценко А.И.* Сбор и промышленная подготовка газа на северных месторождениях России / [А.И. Гриценко, В.А. Истомин, А.Н. Кульков, Р.С. Сулейманов]. – М.: ОАО «Издательство «Недра», 1999. – 473 с. 5. *Товажнянский Л.Л.* Технологія зв'язаного азоту : підручник / [Л.Л. Товажнянський, О.Я. Лобойко, Г.І. Гринь та ін.]; за ред. О.Я. Лобойка. – Х.: НТУ «ХПІ», 2007. – 536 с. 6. *Слабун І.О.* Неповне окиснення природного газу на інертній насадці при малих об'ємних швидкостях: вплив температури процесу на вихід метанолу та якість продукту / І.О. Слабун, О.В. Миргород, М.Г. Зінченко // Труды Одесск. политехн. ун-та: научн. и производств.-практ. сб. по технич. и естеств. наукам. – Одеса: 2001. – Вып. 3. – С. 292 – 294. 7. Патент 2205172 Российская Федерация, МПК⁷ C07C 29/50, 31/04. Способ получения метанола / А.В. Загнитко, Ю.О. Чаплыгин, А.Н. Бурбасов, Г.И. Пушко, А.И. Пушко; заявитель и патентообладатель ОАО «Сибирская нефтегазовая компания». – № 2002108646/04; заявл. 05.04.2002; опубл. 27.05.2003. 8. Пат. 2200731 Российская Федерация, МПК⁷ C07C 31/04, ВО1 J 19/24. Способ получения метанола и установка для его получения / В.С. Арутюнов, В.И. Савченко, В.М. Рудаков, Е.В. Шеверденкин, А.Ю. Желтяков; заявитель и патентообладатель Арутюнов В.С., Рудаков В.М. – № 2001127294/04; заявл. 10.10.2001; опубл. 20.03.2003. 9. *Бак В.В.* Технично-економічні показателі виробництва метанола методом прямого окислення природного газу / [В.В. Бак, П.М. Щербаков, С.А. Егоров и др.] // Нефтегазовые технологии. – 2001. – № 6. – С. 26 – 28.

Надійшла до редколегії 22.03.10