

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2022-273-3-66-71>

УДК 547.211:542.943

ВДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСУ ІЗОТЕРМІЧНОЇ КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВ МЕТАНОЛУ

Козюберда А.А., Орлик В.М., Климаш А.О., Соловйов Г.І.

IMPROVEMENT OF THE PROCESS OF METHANE ISOTHERMAL CONVERSION FOR METHANOL PRODUCTION

Kozyuberda A.A., Orlyk V.M., Klymash A.O., Solovyov G.I.

У хімічній промисловості метанол є одним із найважливіших органічних продуктів, враховуючи його вартість та масштаби виробництва. Метанол використовується для виробництва плівок, амінів, полівінілхлориду, іонообмінних смол, барвників та напівпродуктів як розчинники в лакофарбовій промисловості. Перспективними напрямками є: використання метанолу для високооктанових присадок для моторного палива, виробництво синтетичного бензину та його подальше використання як паливо, а також використання енергії, що отримується від побічних продуктів синтезу метанолу та ін. Синтез метанолу в промисловості проводиться із синтез-газу, до складу якого входять водень, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю. Процес одержання технологічного газу або синтез-газу достатньо складний комплекс хімічних перетворень, які протікають у гомогенній або гетерогенній фазах, в тому числі за присутності каталізаторів. Дослідження методів створення каталізаторів та вивчення їх фізико-хімічних властивостей та кінетики призвели до появи нових технологій синтезу метанолу. Незважаючи на це, хімічне виробництво потребує розробки більш активних та селективних каталізаторів, нових процесів для виробництва та виготовлення вихідного технологічного газу. Зазвичай для отримання вихідного газу та його підготовки для синтезу метанолу застосовують парокисневу, парову, парову з дозуванням діоксиду вуглецю, високотемпературну та інші види конверсії. Підготовка вихідного синтез-газу для виробництва метанолу в більшості промислових технологій, які використовуються в Україні, проводять методом паро-киснево-вуглекислотної конверсії природного газу. Каталізатори, що використовуються для цього процесу, повинні мати покращену активність, селективність, високу механічну міцність та забезпечувати стабільну роботу. Тому в статті розглянута новітня технологія виробництва структурованих волокнистих стільникових каталізаторів, оснащених електричними нагрівачами. Проведені лабораторні та дослідно-промислові випробування розроблених каталізаторів у ізотермічній конверсії. Виконане обстеження діючої схеми виробництва похідного синтез-газу для виробництва метанолу, проведене техніко-економічне порівняння цих процесів.

Ключові слова: синтез метанолу, каталізатор, конверсія метану, синтез-газ.

Вступ. Підготовка похідного синтез-газу для виробництва метанолу в більшості промислових технологій, які використовуються в Україні, проводять методом паро-киснево-вуглекислотної конверсії природного газу [1-3]. Наприклад, в діючому виробництві метанолу потужністю 100 тис. т/рік на ПАТ «Сєвєродонецький Азот» використовують ізотермічний принцип конвертування метану у шахтному реакторі на нікель-альфа- Al_2O_3 каталізаторі під атмосферним тиском. Температурний режим процесу підтримують на рівні $870 \pm 50^\circ\text{C}$. Це забезпечується завдяки каталітичному спалюванню частини метану або виробленого з нього товарного водню. Це здається нам вельми не раціональним, тому що усі продукти горіння (CO_2 та H_2O) залишаються у товарній суміші, яка подається у реактор синтезу метанолу.

У відповідності до технологічної документації реального промислового виробництва метанолу на Сєвєродонецькому ПАТ «Азот» потужністю 100 тис. т/рік синтез-газ виробляють ізотермічною конверсією природного газу (метану) у шахтному реакторі. Реактор має такі характеристики: діаметр внутрішній – 2800 мм; діаметр зовнішній – 3800 мм; реактор заввишки 6880 мм, товщиною шару каталізатору марки ГІАП-3-6Н – 3200 мм.

Каталізатор марки «ГІАП» представляє собою циліндричні гранули промислового нікель-алюмінієвого контакту розмірами 15×15 мм з щільністю $1,25 \text{ г/см}^3$, який завантажують в реактор у кількості 20 м^3 (25 т). Температура реакційної суміші, у склад якої входять метан, технічний кисень, водяна пара та двооксид вуглецю, температура парогазової суміші на вході в реактор є не вище 440°C ; на виході – $800-950^\circ\text{C}$ (в середньому 875°C).

Згідно з технологічним регламентом, оптимальний вихід метанолу має місце при дотриманні параметра співвідношення, наведеного нижче, у межах 2,0-2,07, но не гірше ніж 1,7:

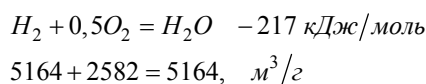
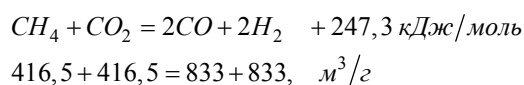
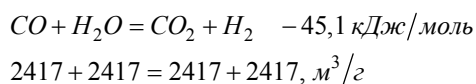
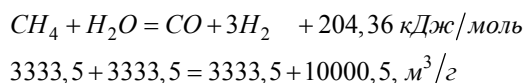
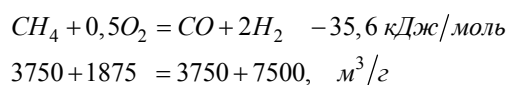
$$(C_{H_2} + C_{CO}) / (C_{CO} + C_{CO_2}) \geq 1,7 \div 2,07 \quad (1)$$

Крім того, що більш важливо, продукується залишковий двоокис вуглецю, який може потрапляти у повітря. Тобто, саме виробництво метанолу не є безвуглецевим і раціонально вдосконалювати цю технологію заради скорочення утворення двоокису вуглецю. Крім того, якщо виключити спалювання вуглеводню та водню заради підігріву суміші реагуючих газів, то це дозволить підвищити вихід товарного водню, а також і метанолу-сирцю на 30-40%.

Мета дослідження є вдосконалення процесу паро-вуглекислотно-кисневої ізотермічної конверсії метану у виробництвах метанолу.

Виклад основного матеріалу дослідження. Нами розроблена новітня технологія виробництва структурованих волокнистих стільникових каталізаторів, оснащених електричними нагрівачами, впровадження яких дозволить вирішити ці проблеми. Проведені лабораторні та дослідно-промислові випробування розроблених каталізаторів у ізотермічній конверсії. Виконане обстеження діючої схеми виробництва похідного синтез-газу для виробництва метанолу, проведене техніко-економічне порівняння цих процесів.

Хімізм процесу представлений слідом нижче:



Проведені дві серії опитів на пілотній установці з реактором внутрішнім діаметром 100 мм: 1) у стандартному ізотермічному режимі 2) у режимі паро-вуглекислотно-кисневої конверсії метану при зменшенні стандартної концентрації кисню з 21,43 % до 9,85% з одночасним підводом додаткової енергії зовні шляхом включення електричного підігрівача потужністю 23-25 кВт-г (нагрівач був виготовлений гофрацією фольги сплаву «фехраль» за допомогою спеціально виготовлених гофратора і пресформи), вмонтованого в стільниковий блок структурованого волокнистого каталізатора.



Рис. 1. Дослідно-промисловий реактор (діаметр 100 мм, висота 500 мм, нерж./сталь)

Умови проведення серії опитів 1: витрата парогазової суміші (ПГС) на вході в пілотний реактор діаметром 100 мм - 30 м³/годину. Склад ПГС: метан-35,71%; водяна пара - 38,1%; двооксид вуглецю-4,76%; кисень - 21,43%. Тиск - 1,07 атм. Температура ПГС на вході - 440°C.

Умови проведення серії опитів 2: витрата парогазової суміші (ПГС) на вході в пілотний реактор діаметром 100 мм - 30,5 м³/годину. Склад ПГС: метан-35,71%; водяна пара - 46,76%; двооксид вуглецю-8,48%; кисень - 9,05%. Тиск - 1,07 атм. Температура ПГС на вході 440°C. Температура накали поверхні електричної спіралі нагрівача- 800-900°C, потужність електричного підігріву – 23,3 кВт.

Газо-хроматографічний контроль реагентів і продуктів (серед яких реєстрували водень, діоксид вуглецю, монооксид вуглецю, метан) проводили на газовій хроматографі марки «ЛХМ-08Д» з використанням детекторів по теплопровідності і колонок, заповнених: 1) молекулярними ситами NaX, 3 м; T_{кол.} = 60°C; V_{Ar} = 40 см³/хв – H₂, CO, CH₄. 2) активованим вугіллям марки «СКТ», просоченим 10% розчином сульфату нікелю, 1 м; T_{кол.} = 70°C; V_{Ar} = 40 см³/хв – CO₂.

Результати дослідних випробувань структурованого волокнистого каталізатору в процесі паро-вуглекислотно-кисневої конверсії метану (ізотермічний режим, пілотний реактор внутрішнім діаметром

ром 100мм (М 1:676)) приведені у таблиці 1 та показані на рисунку 2.

Результати дослідних випробувань структурованого волокнистого каталізатору у модернізованому технологічному процесі паро-вуглекислотно-кисневої конверсії метану (заміна 65% кисню еквівалентним електричним підігрівом, пілотний реактор діаметром 100 мм), приведені у таблиці 2 та показані на рисунку 3.

Результати випробувань в дослідному реакторі внутрішнім діаметром 100 мм нового структурованого волокнистого стільникового каталізатора з вмонтованим у блок електричним підігрівачем в процесі ізотермічної конверсії метану (середній питомий підвід теплової енергії з зовні- 10,7 кВт/кг каталізатору, насипна щільність каталізатору 470 кг/м³, $D_{\text{екв}} = 0,0027\text{м}$, пористість 89,7%, зовнішня поверхня -7640 м²/м³), приведені у таблиці 3.

Таблиця 1

Результати дослідних випробувань каталізатору в процесі конверсії метану. Серія опитів 1

Шар кат-ру, м	Час контакту, с	Температура ПГС, °С	Конверсія CH ₄ , X _{CH₄} %	Конверсія O ₂ , X _{O₂} %	Конц. CH ₄ , % об.	Конц. O ₂ , % об.	Конц. H ₂ O, % об.	Конц. H ₂ , % об.	Конц. CO ₂ , % об.	Конц. CO, % об.
0,0	0,000	440	0	0	35,71	21,43	38,1	0	4,76	0
0,1	0,043	606	8,56	10,06	32,65	16,15	40,3	4,5	5,1	1,3
0,2	0,123	640	27,86	30,94	27,03	12,32	38,48	16,37	5,4	2,5
0,3	0,150	675	46,14	53,26	21,73	6,98	37,3	25,40	5,5	3,8
0,4	0,173	700	53,48	82,65	16,61	2,57	36,71	31,61	5,6	6,9
0,5	0,192	720	61,62	87,85	13,21	1,10	36,34	35,1	5,65	8,6
0,6	0,215	748	83,17	93,04	6,01	0,63	35,66	39,3	5,8	12,6
0,7	0,195	760	97,94	96,35	0,736	0,33	34,36	40,87	6,1	17,6
0,8	0,215	831	99,02	98,34	0,350	0,15	33,80	41,07	6,34	18,29
1,0	0,315	871	99,35	98,56	0,232	0,13	33,31	41,6	6,4	18,33
1,2	0,311	905	99,43	98,79	0,204	0,11	32,49	42,4	6,45	18,35

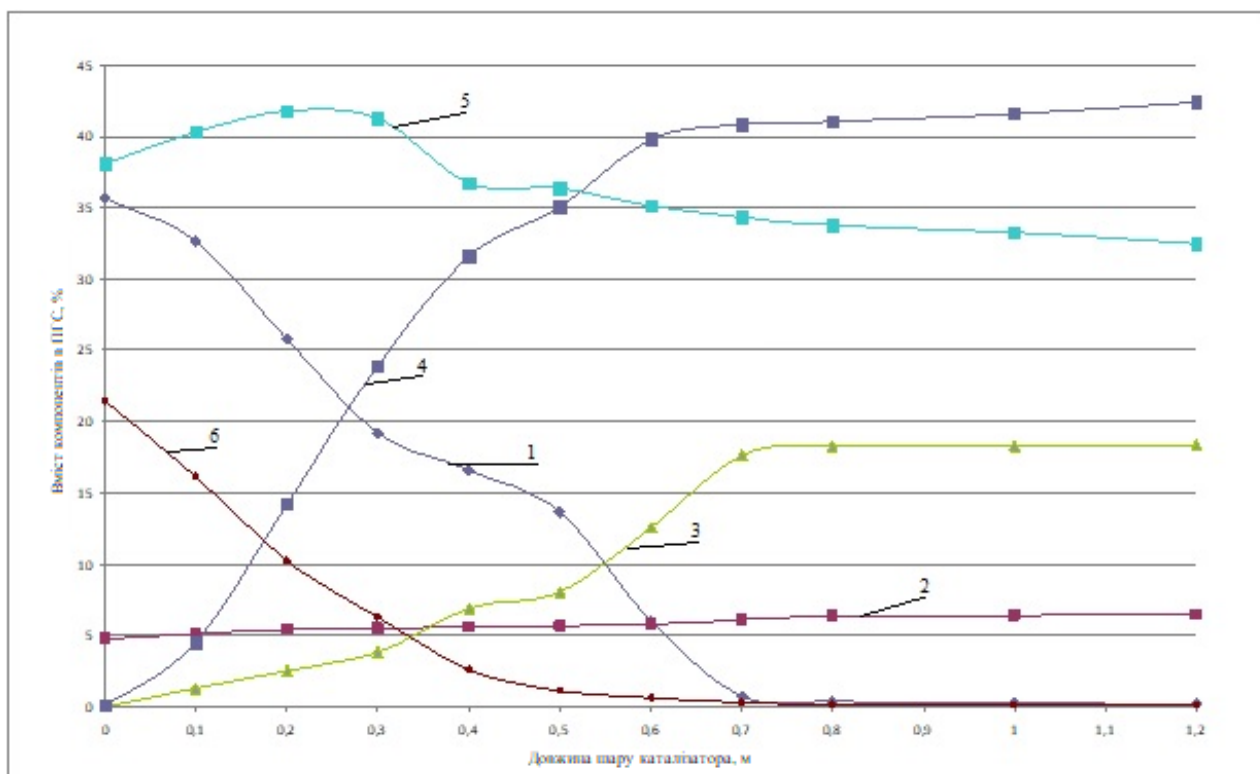


Рис. 2. Залежність вмісту компонентів парогазової суміші від довжини шару каталізатора.

Вміст кисню в ПГС на вході у реактор-21,43% об.

1 – вміст метану; 2 – вміст діоксиду вуглецю; 3 – вміст оксиду вуглецю;
4 – вміст водню; 5 – вміст парів води; 6 – вміст кисню

Таблиця 2

Результати дослідних випробувань каталізатору у модернізованому технологічному процесі конверсії метану. Серія опитів 2

Шар кат-ру, м	Час контакту, с	Температура ПГС, °C	Конверсія CH ₄ , X _{CH₄} %	Конверсія O ₂ , X _{O₂} %	Конц. CH ₄ , % об.	Конц. O ₂ , % об.	Конц. H ₂ O, % об.	Конц. H ₂ , % об.	Конц. CO ₂ , % об.	Конц. CO, % об.
0,0	0,000	400	0	0	35,71	9,05	46,76	0	8,48	0
0,1	0,043	569	8,36	10,06	32,33	8,14	9,3	10,5	7,43	2,3
0,2	0,123	608	25,96	30,94	29,35	6,25	34,38	18,26	7,26	4,5
0,3	0,150	644	45,14	53,26	25,76	4,23	31,30	24,76	7,15	6,8
0,4	0,173	670	51,5	82,65	21,23	1,57	27,82	34,62	6,86	7,9
0,5	0,192	725	60,63	87,84	16,61	1,1	23,39	42,1	6,7	10,1
0,6	0,215	738	84,17	93,04	13,70	0,63	15,60	49,8	6,47	13,8
0,7	0,195	779	98,84	96,35	6,00	0,33	10,02	57,87	6,17	19,6
0,8	0,215	786	99,12	98,34	0,735	0,15	9,935	60,48	5,8	22,9
1,0	0,315	789	99,25	98,53	0,349	0,13	9,071	61,6	5,75	23,1
1,2	0,311	792	99,33	98,73	0,232	0,11	8,358	62,4	5,48	23,2

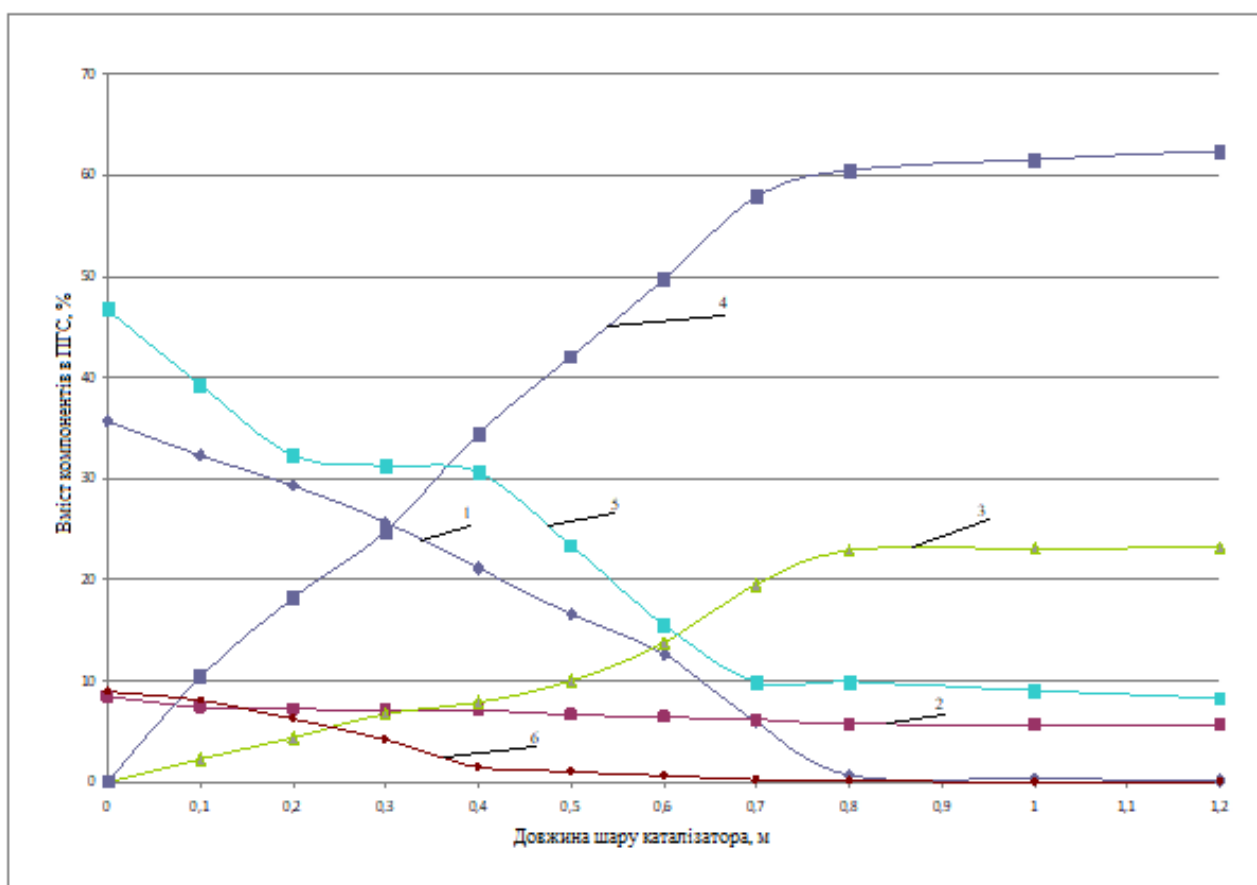


Рис. 3. Залежність вмісту компонентів парогазової суміші (ПГС) від довжини шару каталізатора (каталізатор стільниковий волокнистий з включенням електропідігрівача). Вміст кисню в ПГС на вході в пілотний реактор – 9,43%об.

1 – вміст метану; 2 – вміст діоксиду вуглецю; 3 – вміст оксиду вуглецю;
4 – вміст водню; 5 – вміст парів води; 6 – вміст кисню

Порівняння гідродинамічних параметрів та критеріїв, здобутих нами на пілотній установці (табл. 3), з аналогічними показниками для кращих сучасних аналогів [4-7], підтверджує значне зростання коефіцієнтів масо-теплообміну. Це досягається завдяки значному зростанню питомої зовнішньої поверхні розробленого нами структурованого контакту (до 7600 м²/м³), а також організації прямого

підводу теплової енергії у ендотермічну систему шляхом електричного підігріву контакту.

Порівняння ізотермічної конверсії метану у промисловому виробництві метанолу потужністю 100 тис. т/рік з даними, отриманими на експериментальній установці у вигляді матеріального балансу приведені у таблиці 4.

Таблиця 3

**Результати випробувань нового каталізатора з вмонтованим у блок електричним підігрівачем
в процесі парової конверсії метану**

Шар кат-ру, м	Маса кат-ру, кг	Конверсія метану, %	Кінематична в'язкість ПГС, м ² /с	Швидкість ПГС, м/с	Критерій Re	Критерій Nu	α , Вт/м ² К	Критерій Sh по CH ₄	β CH ₄ , м/с
0,0	0	0	0,00161	2,74	2,73	1,45	110,9	1,80	0,65
0,1	0,75	8,36	0,00167	2,90	4,913	1,47	112,3	1,76	0,70
0,2	1,50	25,96	0,00186	2,76	4,714	1,46	111,7	1,77	0,72
0,3	2,25	45,14	0,00203	3,00	4,607	1,44	111,0	1,84	0,76
0,4	3,75	51,5	0,00223	3,50	4,408	1,41	108,6	1,86	0,80
0,5	5,25	60,63	0,00251	3,60	4,102	1,36	104,6	1,87	0,84
0,6	6,75	84,17	0,00252	3,40	4,282	1,38	106,3	1,90	0,88
0,8	8,25	98,84	0,00252	3,60	4,431	1,39	107,3	1,95	0,92
1,0	9,75	99,12	0,00293	3,80	3,962	1,31	100,9	2,00	0,94
1,2	10,50	99,25	0,00310	3,80	3,907	1,29	99,6	2,02	0,96

Таблиця 4

**Порівняння нової та існуючої технології процесу
у вигляді матеріального балансу**

ВХІД				
№ п/п	Найменування	Об'єм, м ³ /г	Маса, кг/г	Склад, % об.
1	Метан (CH ₄)	7500/7500 ^{*)}	5355/5355	35,71
2	Кисень (O ₂)	4500/1771,1	6408/2522	21,43
3	Водна пара (H ₂ O)	8000/9820	6432/7895,2	38,10
4	Двооксид вуглецю (CO ₂)	1000/1808,9	1960/3545,4	4,76
Усього		21000/2100	20155/19317,6	100
ВІХІД				
2	O ₂	43,0/43,48	61,4/61,4	0,17
3	CO ₂	3000/7608,7	5883/2009,8	12,08
4	CO	5500/1052,3	7000/3798	22,14
5	Водень (H ₂)	15586,5/17050	1391,6/1553	62,75
6	Азот (N ₂)	430,0/430,8	538,5/538,5	1,73
7	Інші інертні газ	173,0/172,2	259,8/259,8	0,96
Усього сухі:		24840,5/26465,2	14198/8297,4	100
8	Водяна пара (H ₂ O)	7413,5/7413,5	5957/5957	-
Усього:		32254/33878,7	20155/14254,4	-

*) В знаменнику наведені розрахункові показники експериментальних даних з пілотного реактора

Висновки. Показано, що впровадження нового, розробленого нами, структурованого волокнистого стільникового каталізатора з прямим підігрівом контакту «зеленим» електричним струмом у виробництві метанолу на стадії ізотермічної конверсії природного газу дозволить:

- скоротити загрузку кисню на 3876 кг/г, підвищити вихід водню з 1090,6 кг/г до 1553 кг/г (на 462,4 кг/г)
- підвищити потужність виробництва метанолу зі 100 тис. т/рік до 130 тис. т/рік
- зменшити викиди у повітря парникового двоокису вуглецю на 40%

Література

1. Лейбуш А.Г., Семенов В.Я., Казарновский Я.С., Кархов Н.В. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов.-Химия, М.,1971, 288с.
2. Handbook of Heterogeneous Catalysis-/13.11-Steam Reforming/, Edited by G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, «WILEY-VCH», 2008, p.p. 2882-2905
3. С.В. Дигонский, В.В. Тен. Неизвестный водород.- Санкт-Петербург, Наука, 2010, 219с.
4. Hou, K.and Hughes, R. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst. Chemical Engineering Journal, 2001, 82, p.311-328
5. Zaufir, M. and Gavriilidis J. Catalytic combustion assisted steam reforming in a catalytic plate reactor., Chem. Eng. Sci., 2003, 58, p. 3947-3960
6. Valensa, J. A mixed-dimensionality modeling approach for interaction of heterogeneous steam reforming reactions and heat transfer, Marquette University, 2009, 143 p. (<http://publications.marquette.edu/theses-open/143>)
7. Kimmel, Adam Stefen, Heat and mass transfer correlations for steam Methan reforming in non-adiabatic, process-intensified catalytic reactors, Marquette University, 2011, Masters Theses, paper 103 (<http://epublications.marquette.edu/theses-open/103>)

References

1. Leybush A.G., Semenov V.Ya., Kazarnovskiy Ya.S., Karhov N.V. Proizvodstvo tehnologicheskogo gaza dlya sinteza ammiaka i metanola iz uglevodorodnyh gazov.- Himiya, M.,1971, 288s.
2. Handbook of Heterogeneous Catalysis-/13.11-Steam Reforming/, Edited by G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, «WILEY-VCH», 2008, p.p. 2882-2905
3. S.V. Digonskiy, V.V. Ten. Neizvestniy vodorod.-Sankt-Peterburg, Nauka, 2010, 219s.
4. Hou, K.and Hughes, R. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst. Chemical Engineering Journal, 2001, 82, p.311-328
5. Zaufir, M. and Gavriilidis J. Catalytic combustion assisted steam reforming in a catalytic plate reactor., Chem. Eng. Sci., 2003, 58, p. 3947-3960
6. Valensa, J. A mixed-dimensionality modeling approach for interaction of heterogeneous steam reforming reactions and heat transfer, Marquette University, 2009, 143 p. (<http://publications.marquette.edu/theses-open/143>)

7. Kimmel, Adam Stefen, Heat and mass transfer correlations for steam Methan reforming in non-adiabatic, process-intensified catalytic reactors, Marquette University, 2011, Masters Theses, paper 103 (<http://epublications.marquette.edu/theses-open/103>)

Kozyuberda A.A., Orlyk V.M., Klymash A.O., Solovyov G.I. Improvement of the process of methane isothermal conversion for methanol production

In chemical industry methanol is one of major organic products, taking into account his cost and scales of production. Methanol is used for the production of films, amines, polyvinyl chloride, urea and ion exchange resins, dyes and intermediates as solvents in the paint and varnish industry. Promising areas are: the use of methanol for high-octane additives for motor fuel, the production of synthetic gasoline and its further use as fuel, as well as the use of energy derived from by-products of methanol synthesis. The synthesis of methanol in industry is carried out from synthesis gas, which includes hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide. The process of obtaining process gas or synthesis gas is a rather complex set of chemical transformations that occur in homogeneous or heterogeneous phases, including in the presence of catalysts. The study of methods for creating catalysts and the study of their physicochemical properties and kinetics led to the emergence of new technologies for the synthesis of methanol. Nevertheless, chemical production requires the development of more active and selective catalysts, new processes for the production and manufacture of process gas. Typical oxygen, steam, steam with carbon dioxide dosing, high temperature and other types of conversion are usually used to obtain the source gas and prepare it for methanol synthesis. Preparation of the original synthesis gas for methanol production in most industrial technologies used in Ukraine is carried out by the

method of vapor-oxygen-carbon dioxide conversion of natural gas. The catalysts used for this process should have improved activity, selectivity, high mechanical strength and ensure stable operation. Therefore, the article considers the latest technology for the production of structured fibrous cellular catalysts equipped with electric heaters. Laboratory and research-industrial tests of the developed catalysts in isothermal conversion are carried out. A survey of the current scheme of synthesis gas derivative production for methanol production, technical and economic comparison of these processes.

Key words: methanol synthesis, catalyst, methane conversion, synthesis gas.

Козюберда Антон Анатолійович - аспірант кафедри залізничного, автомобільного транспорту та підйомно-транспортних машин, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Сєвєродонецьк), Lafaet000@gmail.com

Орлик Володимир Миколаєвич – к.т.н., с.н.с., відділ термічних гетерогенних процесів, Інститут газу НАН України (м. Київ), orlykvol@gmail.com

Климаш Андрій Олександрович – к.т.н., доц., завідувач кафедри залізничного, автомобільного транспорту та підйомно-транспортних машин, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Сєвєродонецьк), klimash@snu.edu.ua

Соловйов Геннадій Іванович – к.т.н., доц., доцент кафедри залізничного, автомобільного транспорту та підйомно-транспортних машин, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Сєвєродонецьк), solovjov@snu.edu.ua

Стаття подана 03.02.2022 р..