

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,  
нефтехимии и биотехнологии»

(код и наименование направления подготовки / специальности)

«Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов»

(направленность (профиль) / специализация)

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему «Оптимизация технологии риформинга агрегата синтеза метанола»

Обучающийся

В.Н. Стариков

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2023



**Росдистант**

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ ДИСТАНЦИОННО

## Аннотация

Цель представленной бакалаврской работы – снижение потребления энергоресурсов для производства метанола на удаленных месторождениях. Предлагаемые мероприятия позволят минимизировать затраты внешних энергоресурсов на всю стадию синтеза метанола, использовать утилизацию вторичных ресурсов, задействовать непрерывные постоянные технологические процессы основного производства установки комплексной подготовки газа для нужд малотоннажного производства метанола.

В работе рассмотрены теоретические данные о стадиях и способах синтеза метанола, промышленных агрегатов производства метанола в крупнотоннажных и малотоннажных мощностях, кинетические закономерности процесса синтеза, проведен анализ технологического процесса малотоннажной установки производства метанола ИОПУ-12,5, интегрированной в процесс комплексной подготовки газа на месторождениях добычи углеводородного сырья. В исследовательской части рассматривается возможность применения нерационально используемых вторичных ресурсов технологического процесса установки комплексной подготовки газа, предложено техническое решение оптимизации процесса риформинга, путем использования наиболее явного и емкого теплового процесса возникающего в результате транспорта газа и работы газоперекачивающего агрегата. Расчетная часть выпускной квалификационной работы состоит из расчета материального баланса химико-технологического процесса, расчета теплового баланса аппарата, конструктивного расчета аппарата.

Выпускная квалификационная работа состоит из пояснительной записки объемом 67 страниц, в которую входят следующие разделы: введения, аналитическая часть, технологическая часть, расчетная часть и описание технических решений, включает 16 рисунков, 13 таблиц, литературный список из 25 источников, в том числе 6 на английском языке.

## Содержание

Введение.....	4
1 Аналитическая часть.....	6
1.1 Метанол, свойства, область применения, кинетические закономерности синтеза .....	6
1.2 Промышленные установки синтеза метанола и их процессы.....	15
2 Технологическая часть .....	26
2.1 Технологический процесс и схема установки ИОПУ-12,5 .....	26
2.2 Технические проблемы действующего процесса.....	37
2.3 Технические решения по оптимизации. Выводы.....	40
3 Расчетная часть.....	42
3.1 Конструктивный расчет теплообменного аппарата .....	45
3.2 Расчет теплового баланса.....	52
3.3 Расчет материально-энергетического баланса после оптимизации .....	59
3.4 Оценка внедряемых мероприятий .....	63
Заключение .....	64
Список используемой литературы и используемых источников.....	65

## Введение

Объектом исследования по заданию на выпускную квалификационную работу бакалавра, является технология производства метанола путем синтез-газа из газообразного углеводородного сырья – природного газа на нефтегазоконденсатном месторождении ПАО «НОВАТЭК».

Синтез-газ – представляет собой смесь оксида углерода и водорода, которая получается путем переработки различных видов сырьевых ресурсов. В наше время синтез-газ получается преимущественно из углеводородного сырья (УВС), к ним относятся природный газ (метан), попутный нефтяной газ, мазуты и бензины, однако изначально производство метанола, в самом начале его появления, базировалось на технологиях переработки угля. Основным методом производства синтез-газа принято считать, каталитическую конверсию углеводородов при помощи водяного пара, создавая при этом высокие температуры и необходимое давление. Сейчас 100 % метанола получают из синтеза-газа [5], [25] .

Метанол является востребованным продуктом нефтегазовой промышленности. Применение метанола находят практически во всех сферах деятельности человека, в качестве исходного сырья, на нем базируется значительное количество разнообразных химических соединений, такие как – синтетические смолы и пластмассы, продукты фармацевтической промышленности, пестициды для сельского хозяйства, различные эфиры для нефтехимии, кроме того возможно применение метанола и как самостоятельного продукта в качестве топлива, однако достаточно большая его доля эффективно используется в технологиях добычи природного газа для предотвращения образования гидратов, что актуально на всех месторождениях мира.

В работе рассматривается малотоннажное производство метанола в условиях арктического климата, на производствах добычи и подготовки газа.

Применение продукта, метанола, необходимо на таких производствах в первую очередь для поддержания основного технологического процесса. В связи с удаленностью крупнотоннажных производств синтеза метанола, применение малотоннажных установок с интеграцией в основной технологический процесс является не только актуальным, но и необходимым.

Предметом и объектом исследования в рамках бакалаврской работы является оптимизация процесса риформинга малотоннажного агрегата синтеза метанола из природного газа, интегрированного в технологический процесс комплексной подготовки газа.

Целью бакалаврской работы является снижение потребления энергоресурсов для производства метанола на удаленных месторождениях добычи углеводородного сырья.

Для реализации поставленной цели, в работе должны быть решены следующие задачи:

- изучить теорию физико-химических основ, свойств, области применения метанола и кинетические закономерности процесса синтеза;
- изучить и привести описание технологической схемы, процесса синтеза метанола на малотоннажном агрегате – установке ИОПУ-12,5;
- рассмотреть недостатки существующих процессов и технологий, проработать возможности оптимизации (модернизации) процесса;
- определить и проработать способ улучшения имеющейся (действующей) технологии;
- произвести технологические расчеты, базирующиеся на выбранном способе модернизации процесса и технологии.

## **1 Аналитическая часть**

### **1.1 Метанол, свойства, область применения, кинетические закономерности синтеза**

Метанол (метиловый спирт) –  $\text{CH}_3\text{OH}$ , химическое органическое соединение принадлежащие к группе спиртов, или простейший алифатический спирт.

Применение метанола крайне обширно, что соответственно требует больших масштабов производств, его применяют в качестве специальных присадок для бензина, с целью повышения октанового числа, в качестве растворителей и в производстве лака-красочной продукции. В медицинских целях применение метанола необходимо в производстве метилметакрилата, диметилтерефталата, и некоторых пестицидов используется он в качестве полупродукта для получения метилирующего агента или формальдегида.

Очень большие объемы метанола необходимы в промышленности, связанной с добычей углеводородного сырья, применение его связано с устранением или предотвращением гидрат образований в системах транспорта и хранения в основном природного газа – метана. Нельзя не заметить, что основная добыча углеводородного сырья, а именно газа и газового конденсата в нашей стране реализуется на объектах крайнего севера, где практически круглогодичные отрицательные температуры окружающей среды и резкие ее перепады лишь способствуют появлению гидратов, в частности, в системе трубопроводов.

Физико-химические свойства метанола: жидкость с характерным запахом алкоголя, бесцветная;  $t_{\text{кип}}$  64,96 °С, плотность 791,4 кг/м<sup>3</sup>; теплопроводная способность – 5300 ккал/кг; смешивание с водой – в любых соотношениях; смешивание с органическими растворителями – в любых соотношениях; смешивание с алифатическими углеводородами – не смешивается; образование азеотропных смесей: в составе с ацетоном,

углеродом четыреххлористым, бензолом и т. п.; воспламенение – легкое, горение – без искрений, цвет пламени – бледно-голубой, возможно образование взрывоопасных смесей с воздухом (определенная концентрация взрываемости: 6,7–36,5 %  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; температура самовоспламенения в воздухе 464 °С), чрезвычайно токсичен [1], [20].

Метиловый спирт, проявляет амфотерные свойства ( $\text{pK}_a$  15,1), наряду с другими первичными одноатомными спиртами. Метилаты образует при воздействии щелочных металлов, при органических и неорганических кислотах – сложные эфиры, с карбоновыми кислотами – метилалканоаты. В результате каталитического взаимодействия метиловых спиртов и оксида углерода  $\text{CO}$  образуется уксусная кислота, при взаимодействии со смесью  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  – образуется этанол, а также другие спирты, при взаимосвязи с аммиаком и анилином (в присутствии дегидратирующих катализаторов) – метиламинов и  $\text{N, N}$ -диметиланилина соответственно, с бензолом – толуола.

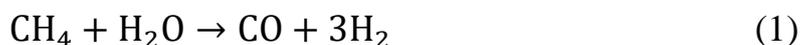
Метиловый спирт в присутствии катализатора разлагается водяным паром на  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  (эта реакция способствует получению водорода 98%-ной чистоты в передвижных установках небольшой мощности). В результате высокотемпературной реакции над оксидом алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  превращается в эфир диметиловый и над высококремнистыми цеолитами – в ароматические и парафиновые углеводороды. При неполном каталитическом окислении метилового спирта кислородом воздуха при 500–600 °С образуется формальдегид, формальдегид получается также при дегидрировании  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Изначально получение метанола базировалось на перегонки угля и древесины, но в настоящее время производство метанола в мире 100% осуществляется за счет синтез-газа, то есть синтетическим путем. Синтез реакция осуществляется в присутствии медного катализатора цепочки  $\text{Cu-Zn-Al}_2\text{O}_3$ , при обеспечении необходимой температуры 250 °С и давлении от 4 до 10 МПа для процессов [24], [2].

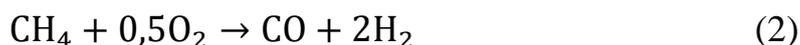
Чтобы получить метанол, необходимо синтезировать углеводородное сырье, оксид углерода и водород, являются основными продуктами этого

синтеза. Синтетический газ получается путем осуществления конверсии природного газа. Далее предлагается рассмотреть окислительные реакции (1), (2), (3), при помощи этих реакций получатся синтетический газ:

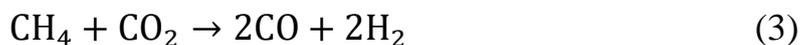
Паровая конверсия:



Углекислотная конверсия:

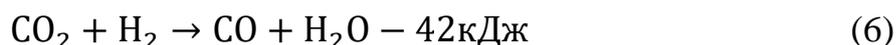
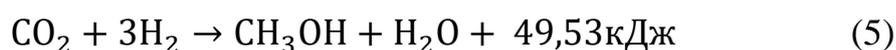


Парциальное окисление кислородом:



В части применимости актуальны первые два метода, так как для окисления метана кислородом требуется значительно большее количество водорода и это перестает быть экономически целесообразным.

Реакции для образования метанола, следующие (4), (5), (6):



В процессе синтеза образуются примеси, являющиеся побочными:

Метан (формула 7):



Эфир диметиловый (формула 8):



Спирты (формула 9):



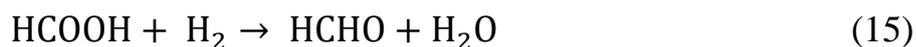
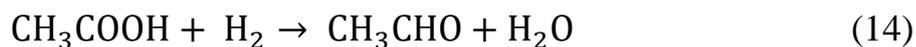
Кислоты органические (формулы 10,11,12):



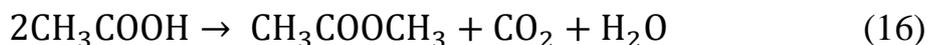
Эфиры сложные (при этерификации), (формула 13):



Альдегиды (при восстановлении органических кислот), (формулы (14,15):



Кетоны (при декарбоксилировании органических кислот), (формула 16):



Амины (аммиак) (присутствует в исходной рабочей среде), (формулы 17,18,19):



Прочее: парафин насыщенные углеводороды.

В процессе синтеза метанола выбираются оптимальные технологические параметры по давлению и температуре, причем с помощью лабораторных и экспериментальных исследований выяснили, что производительность по метанолу всегда растет при условиях постоянной температуры и увеличения концентрации CO в газе с повышением рабочего

давления синтеза. Равновесная концентрация метанола падает в несколько десятков раз при увеличении рабочей температуры, но увеличивается при этом концентрация воды в несколько раз. То есть, при увеличении температуры степень превращения водорода и СО существенно снижается, однако с увеличением давления - степень превращения оксида углерода увеличивается. Эффективность технологического процесса синтеза метанола из природного газа определяется температурой газа и вводимого катализатора, давлением смеси газов, отношением СО/СО<sub>2</sub>, количеством примесей в исходном сырье, скорости конверсии [3,] [22].

Рассматриваемый процесс очень энергоемкий, поэтому для обеспечения рентабельности производства метанола необходимо, чтобы процесс включал как можно меньше операций, чтобы производилась регенерация и вторичное использование энергии тепловых потоков, участвующих в процессе.

На сегодняшнее время производство метанола 100% происходит за счет синтез-газа. Сам метод синтеза метанола из оксида углерода (II) и водорода был разработан еще в конце 1913 г. Но до сегодняшнего времени дошел существенно совершеннее.

Сегодняшние технологии исходного синтез-газа для синтеза метанола базируются на получении в результате конверсии жидких и газообразных углеводородов, таких как, природный газ, нефть и нефтепродукты, легкие и твердые топлива. Технологии, сегодня, позволяют брать исходный газ для синтеза метанола из любого типа сырья, применяемого при получении водорода для синтеза аммиака, так же стоит заметить, что в обоих технологических схемах используются схожие процессы и аппараты.

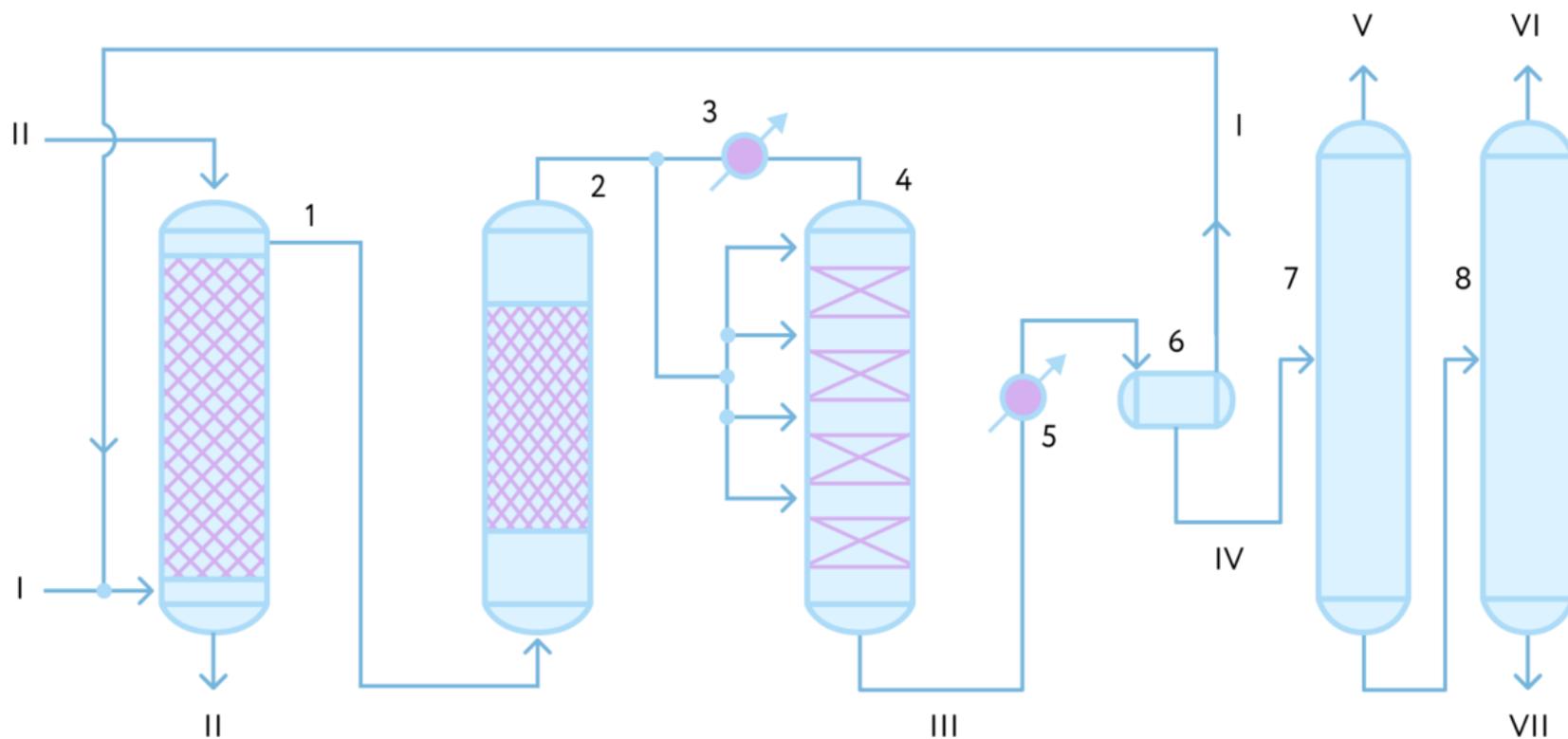
В основе получения метанола лежит реакция (20):



Представленная выше реакция характеризуется как обратимая, гомогенная, экзотермическая, протекает всегда с уменьшением объёма. Что, в соответствии с принципом Ле-Шателье, дает возможность сместить равновесие реакции в сторону выхода продукта, при соответствующем повышении давления и понижении температуры. Но, в связи с малой скоростью реакций, при низких температурах, нагревание реакционной смеси просто необходимо.

Синтез метанола осуществляют в присутствии катализаторов на основе оксидов цинка и меди. Поскольку катализаторы очень чувствительны к отравлению сернистыми соединениями, то необходима предварительная тщательная очистка используемого сырья. Применение цинк-медных катализаторов позволяет осуществлять процесс синтеза метанола при набранной температуре процесса от 250 до 300 °С и соответствующего давления от 5 до 10 МПа. Базируется все на основной стадии синтеза – получения смеси оксида углерода и водорода, что и называется синтез-газом, следующий шаг – получение метилового спирта-сырца и выделение с очисткой метилового спирта (процесс ректификации).

При процессе синтеза метанола применяется принцип циркуляции. Синтез-газ, очищенный от соединений серы, сжимается в компрессоре и, проходя через теплообменник, нагревается до необходимой температуры. Затем синтез-газ поступает в колонну синтеза, в которой находится катализатор. Разогретая в результате экзотермической реакции реакционная смесь выходит из колонны синтеза и охлаждается в теплообменном аппарате, отдает своё тепло синтез-газу, поступающему в колонну. Далее охлаждённая реакционная смесь, проходя через холодильник, поступает в сепаратор, в котором происходит конденсация метанола и его сбор в приёмнике (сборнике). Непрореагировавший синтез-газ возвращается в технологический процесс. Использование принципа циркуляции позволяет значительно увеличить выход метанола. На рисунке 1 представлена стандартная схема технологического процесса получения метанола.



1 – скруббер; 2 – адсорбер; 3 – теплообменники;  
 4 – колонна синтеза; 5 – холодильник;  
 6 – сепаратор; 7, 8 – ректификационные колонны;

I – синтез-газ; II – вода; III – реакционные газы;  
 IV – метанол-сырец; V – диметилловый спирт;  
 VI – метанол; VII – высшие спирты.

Рисунок 1 – Технологическая схема получения метанола

По физико-химическим показателям метанол должен соответствовать нормам, указанным в таблице 1.

Таблица 1 – Показатели качества метанола синтетического маловодного

№ п/п	Наименование показателя	Единица измерения	Норма
1	Визуальное определение, внешний вид	–	Светло желтая, тусклая или бесцветная жидкость без механических примесей
2	Плотность в условиях 20 °С, не более	г/см <sup>3</sup>	0,815
3	Массовые доли для органич. части, не менее	%	92,0
4	Массовая доля воды, не более	%	7,8
5	Водородный показатель (рН), не менее	–	7
6	Массовая доля свободных кислот в пересчете на муравьиную кислоту, не более	%,	0,005
7	Массовая доля альдегидов и кетонов в пересчете на ацетон, не более	%	Не нормируется

Основные физико-химические свойства и константы выпускаемой продукции приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные физико-химические свойства и константы метанола

Характеристика	Параметр
Формула эмпирическая	СН <sub>3</sub> ОН
Структурная формула	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\    \\  \text{H}  \end{array}  $
Молекулярная масса	32,04 кг/кмоль
Плотность паров по воздуху	1,1
Плотность жидкости: - при 20 °С: - при 25 °С: - при 0 °С:	791,4 ... 791,7 кг/м <sup>3</sup> 786,9 кг/м <sup>3</sup> 810,09 кг/м <sup>3</sup>
Температура кипения (при давлении 101 кПа)	64,9 °С

Продолжение таблицы 2

Характеристика	Параметр
Критическая температура	241,9 °С
Температура замерзания	минус 97,7 °С
Температура плавления	минус 97,8 °С
Поверхностное натяжение при 20 °С	0,0225 Н/м
Диэлектрическая проницаемость	32,65
Удельное электрическое сопротивление	4,5*10 <sup>4</sup> Ом·м
Вязкость динамическая - при 0 °С: - при 20 °С:	817*10 <sup>-6</sup> Па·с 584*10 <sup>-6</sup> Па·с
Теплопроводность при 20 °С	0,2025 Вт/м·К
Теплоемкость при 20 °С	2,49 кДж/кг·К
Парциальное давление паров метанола в диапазоне температур от минус 10 до плюс 90 °С описывается формулой:	$\lg P_{\text{снзон}} = 5,5 - 1874,1/T$ (кгс/см <sup>2</sup> ), где: Т – температура в градусах Кельвина
Концентрация паров в воздухе при 20 °С	168,3 мг/л
Коэффициент диффузии пара в воздухе	0,162 см <sup>2</sup> /с
Теплота парообразования при 0 °С	1205,1 кДж/кг
Гигроскопичность	Да
Реакционная способность	Реагирует с кислотами и сильными основаниями. Окисляется воздухом при 300–500 °С в присутствии катализатора до муравьиной кислоты. При межмолекулярной дегидратации образует диметилловый эфир (ДМЭ). При высоких температурах может разлагаться с образованием угарного газа и формальдегида. Возможно коррозионное воздействие на алюминий, цинк, магний, свинец, платину. Способен разрушать отдельные виды пластмасс, резины, синтетического каучука, кожи.

На сегодняшнее время, как и в последние годы все чаще задаются вопросы и ведутся разработки в части создания комбинированных установок. Комбинированные, это установки, в которых появляется возможность совмещения экзотермического синтеза метанола и эндотермических процессов получения синтез-газа, то есть эти установки - самообеспечиваются теплом и осуществляется принцип теплообмена.

С целью обеспечения бесперебойности технологического процесса внедряются контрольно-измерительные и регулирующие приборы и

аппаратура, наряду с источниками бесперебойного питания, обеспечивающими повышение качества электроэнергии и снижение рисков аварийного отключения, особое внимание так же уделяется снижению и предотвращению загрязнений окружающей среды газами и сточными водами.

## **1.2 Промышленные установки синтеза метанола и их процессы**

Производство метанола достаточно энергоемкий и затратный процесс, для разработки и реализации технологии синтеза метанола, требуются как разработки катализаторов, так и постоянное совершенствование конструкции основного технологического оборудования для производства синтез-газа, для синтеза и ректификации продукта (метанола).

На сегодняшнем рынке представлен достаточно широкий спектр технологических решений, что позволяет получить объективную информацию при выборе технологии. Проектируется значительное количество трубчатых печей риформинга, печей авто термического и вторичного риформинга, в том числе с кислородным поддувом, адиабатические реакторы предрифформинга, реакторы синтеза с применением кипящей воды и ректификационных колонн. Что, несомненно, позволяет иметь необходимую возможность сравнения уникальных приемов в технологических системах, что в свою очередь положительно влияет на выбор оптимальных решений при подборе технологий и катализаторов для необходимых характеристик по исходному сырью и уровням производительности.

Все эти установки по объему производства делятся на два типа: крупнотоннажное производство метанола и малотоннажное производство метанола.

Все промышленные метанольные технологии включают три технологические стадии и вспомогательные системы: производство синтез-

газа (риформинг); синтез метанола; ректификация; вспомогательные установки.

Процесс начинается с очищения от серы углеводородов в отделении газоподготовки, далее, за счет высоких температур, происходит конвертирование в синтез-газ на никельсодержащем катализаторе и компримирование до необходимого давления.

В процессе риформинга, известно несколько технологий: одностадийный риформинг в трубчатой печи; двухстадийный риформинг; автотермический риформинг (ATR).

Превращение синтез-газа, в метанол происходит на стадии синтеза метанола, так же образуется вода и несущественный объем побочных продуктов. В качестве реактора синтеза, чаще всего применяется водяной реактор-кипятильник, с целью повышения производительности необходимо включать в процесс несколько реакторов, поэтому экономически целесообразно объединить три адиабатических метанольных реактора, где охлаждение между ними будет не прямым.

Стадия ректификация включает в себя отделение воды и побочных продуктов.

При разработке проекта метанольного производства нельзя исключать возможности проектирования каждой стадии независимо и для каждого блока выбор делать индивидуально, чтобы угодить всем критериям – это капитальные затраты и сырье. Говоря об оценке общего энергопотребления, необходимо отметить, что более 80% потребления приходится на стадию риформинга. Так же, более того, капитальные затраты на эту стадию составляют более 60% от всего объема капитальных затрат. В связи с чем, нельзя не заметить, что выбор технологии риформинга всегда имеет определяющее значение, даже независимо от места расположения установки.

Известны следующие технологии риформинга: одностадийный риформинг (с добавлением или без добавления  $\text{CO}_2$ ); двухстадийный риформинг; авто термический риформинг (ATR).

Типичная крупнотоннажная установка производства метанола как правило проектируется в диапазонах производительности от 2000 до 3000 тонн в сутки, за счет того что стоимость печи парового риформинга как правило, определяющая в общей стоимости проекта, и условия, что производительность обычной трубчатой печи в этом диапазоне находится в пределе, экономически целесообразно для строительства более крупных метанольных установок применять технологию риформинга, базирующуюся на использовании кислорода, то есть одновременно с трубчатым риформингом.

На рисунке 2 представлена схема производства метанола с одностадийным риформингом.



Рисунок 2 – Схема производства с одностадийным риформингом

Одностадийный риформинг, без добавления кислорода, производится в трубчатой печи, эта концепция в большинстве случаев преобладает. На сегодняшний день такой принцип рассматривается для установок производительностью до 2600 тонн в сутки и в случаях, когда необходимое количество  $\text{CO}_2$  либо содержится в природном газе, либо имеется на

производственной площадке. В такой технологии природный газ, являющийся сырьем, подвергается риформингу в трубчатой печи с условиями, приводящими к очень низкому порогу прохождения не конвертированного метана, то есть достигнута высокая температура и достаточно низкое давление [23]. Получаемый по этой технологии состав синтез-газа, рассчитывается соотношением водорода и углерода в сырье, и корректируется лишь в узком диапазоне. При стандартном составе природного газа избыток водорода всегда составляет примерно 40%, этот объем водорода является инертном, для отделения синтеза и далее выделяется, а также используется в качестве топлива для печи. При наличии на площадке дополнительного источника CO<sub>2</sub>, состав синтез-газа доступен для регулирования и определения нужного коэффициента  $M=(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ , как правило не много выше 2 (без CO<sub>2</sub> M = 3).

При процессе одностадийного риформинга любая энергопотребляющая реакция в общем объеме происходит в трубчатой печи, поэтому и требуется большая радиационная секция, обеспечивающая интенсивный поток из радиационного отделения горячего дымового газа. В результате чего, в реакторе появляется ощутимый избыток тепла, который приводит к появлению избыточного объема пара, этот избыток можно исключить за счет направления тепла на подогрев воздуха, который направляется на сжигание или на адиабатический предрифформинг [21].

На рисунке 3 представлена схема производства метанола с двухстадийным риформингом.



Рисунок 3 – Схема производства с двухстадийным риформингом

Двухстадийный риформинг отличается сочетанием трубчатого риформинга, здесь он выступает в роли первичного риформинга и риформинга с кислородом – вторичный риформинг. Такое сочетание похоже на стандартное отделение газоподготовки в агрегатах по производству аммиака. Но отличается тем, что вместо технологического воздуха применяется парокислородная смесь. Независимый парокислородный риформинг способен производить синтез-газ с 15-20% дефицитом водорода, но при реализации двухстадийной технологии риформинга, получение синтез-газа со стехиометрией, для синтеза метанола ( $M=2,05$ ), таким образом печь вторичного риформинга определяет работу печи первичного и проскок не конвертированного метана равен степени превращения 35- 45%, завершение реакции происходит в печи паро-кислородной конверсии. Как следствие можно сделать вывод, что трубчатая печь доступна для эксплуатации в условиях гораздо жестких, и при пониженном соотношении пар/углерод, пониженной температуре, а также повышенном давлении [17].

Вышеприведенные условия при условии снижения нагрузки на 40–45%, приводят к уменьшению веса труб реактора на 80–85%.

На рисунке 4 представлена схема авто термического риформинга с рециклом водорода.

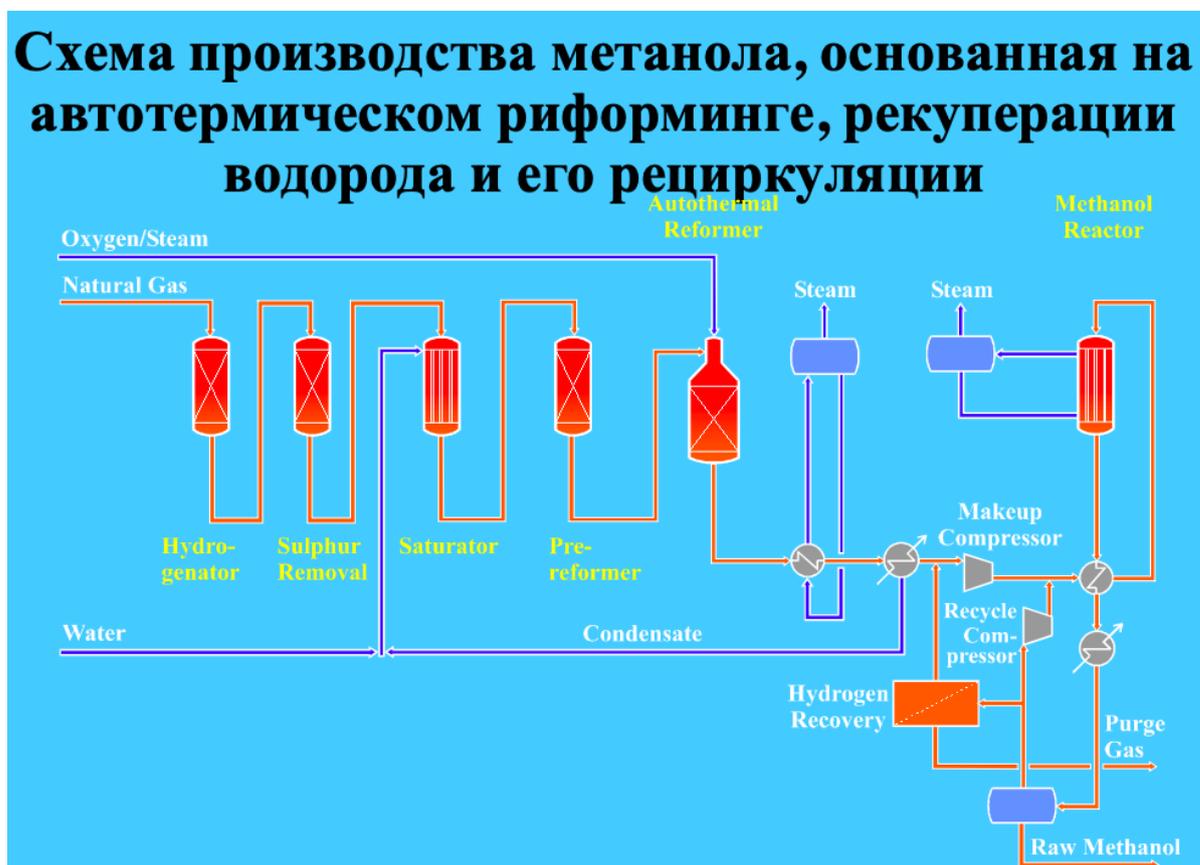


Рисунок 4 – Схема авто термического риформинга с рециклом водорода

Рассматриваемая технологическая концепция циклов синтеза полностью адаптируется к отделению газоподготовки, которое основано на авто термическом риформинге с низким соотношением пар/углерод. В такой схеме как правило извлечение CO<sub>2</sub> не применяется, а в место этого, состав газа корректируют за счет извлечения и повторного применения водорода взятого от продувочного газа из цикла синтеза. Такая концепция, в частности, положительно подходит для производств метанола топливного, но в крупнотоннажных установках [12].

В части выбора технологий производства метанола можно сделать следующие выводы:

– концепция с одностадийным трубчатым риформингов. Соотношение пара к углероду – 2,5. Суточная мощность до 2500 тонн. Ощутимый плюс появляется при доступности CO<sub>2</sub> на площадке производства;

– концепция двухстадийного риформинга. Соотношение пара к углероду – 1,5–1,8. Суточная мощность 1500–7000 тонн. Менее привлекательная концепция, в связи с тяжелым природным газом, доступность CO<sub>2</sub> преимуществ не дает;

– концепция с авто термическим риформингом. Соотношение пара к углеродам 0,6–0,8. Суточная мощность 5000–10000 тонн. Привлекательность концепции меньше, за счет тяжелого природного газа. Доступность CO<sub>2</sub> не является преимуществом. Актуальность такой схемы появляется при производстве топливного метанола.

Одним из перспективных направлений на сегодня, является реализация проектов по строительству малотоннажных заводов по производству метанола из природного или попутного нефтяного газа. Данные компактные мобильные объекты, располагаемые непосредственно вблизи месторождений сланцевой нефти и газа, дают возможность значительно снижать негативное влияние на экологию путем уменьшения объемов сжигания углеводородов на факелах.

Все проекты по строительству малотоннажных заводов по производству метанола реализуется по технологии блочно-модульного строительства [5].

Стандартный состав модулей нового поколения включает в себя: эжекторный GTL реактор, парогенератор, емкости для хранения, системы подготовки и очистки газа и имеет следующие характеристики:

- производительность по метанолу – 80 тонн/сутки или 25 000 тонн/год (с учетом производственных потерь и сервисного обслуживания завода);

- суточное потребление природного газа - 100 000 м<sup>3</sup> (3000–5000 м<sup>3</sup>/час).

Предлагаемая технология получения метанола – это сочетание инновационных подходов и классических методов переработки газа. Используя передовые научные разработки в области газовых потоков и исследования вещества в переходном состоянии между жидкой и газообразной фазой (сверхкритические флюиды), инженерам удалось существенно видоизменить технологию газожидкостной конверсии. Благодаря этому объемы реакционных зон уменьшились в десятки раз, а скорость и параметры проведения реакций конверсии и синтеза метанола возросли многократно. При этом значительно увеличилась безопасность установок за счет их малогабаритных размеров. На рисунке 5 представлена схема GTL реактора.

Малотоннажные заводы по производству метанола в таком исполнении подходят, как для промышленных потребителей метанола, так и для нефтегазовых компаний. При размещении малотоннажных заводов по производству метанола на месторождениях сланцевых нефти и газа существенно меняются показатели себестоимости добычи и бизнеса в целом, обусловлено это сокращением затрат на транспорт и логистику, а также производством высоколиквидных продуктов непосредственно на объекте [4].

# Эжекторный GTL реактор

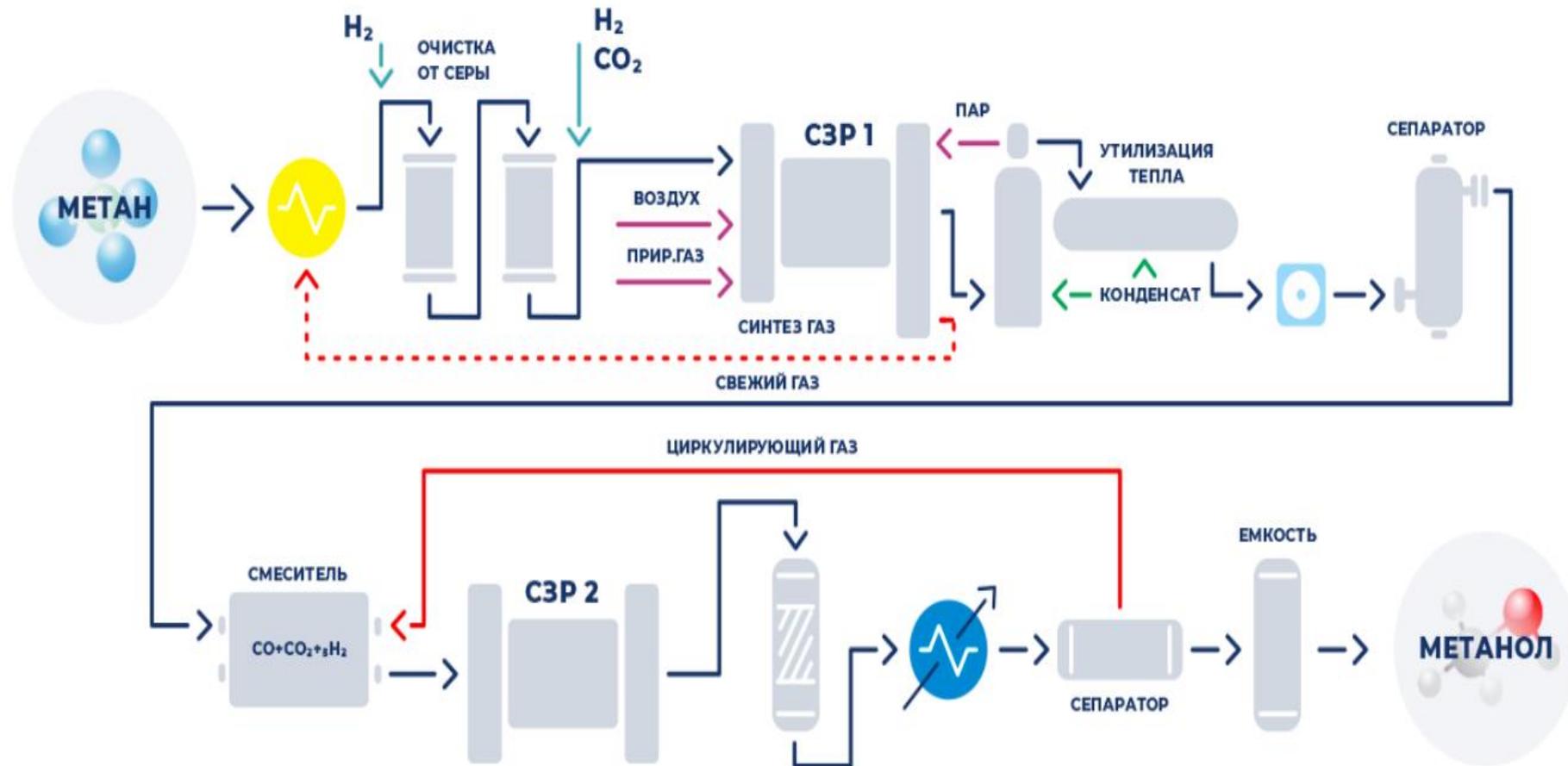


Рисунок 5 – Схема GTL реактора

Однако в малотоннажном производстве метанола за счет синтез-газа, в частности, на месторождениях добычи углеводородного сырья, рациональным видится стандартная технология получения метанола с применением риформинга, но интегрировав действующие процессы основного производства такого как комплексная подготовка газа – непосредственно в технологию синтеза метанола из природного газа (метана).

Предприятия ведущие добычу жидких полезных ископаемых заинтересованы в собственном производстве такого продукта как метанол, в общих масштабах применение метилового спирта необходимо для обеспечения предотвращения гидрат образований в системах трубопроводов и хранилищах природного газа (метана), обусловлено это и тем, что большинство таких предприятий находятся в зоне вечной мерзлоты и практически круглогодичных отрицательных температурах окружающей среды, что не может не сказываться на возникновении гидратов [14].

Учитывая, что процесс подготовки и транспорта природного газа сопровождается десятками вспомогательных процессов имеющих побочный эффект такой как нагрев, рациональнее использовать утилизацию вторичных ресурсов для реализации необходимых производств метанола, нельзя не отметить, то что установка комплексной подготовки газа уже имеет в своем составе ряд необходимого оборудования, такого как системы водоподготовки, электростанции, а так же сырье, уже подготовленный товарный газ, в процессе синтеза которого и получается необходимый метанол [13].

Проведя анализ и оценив технологии и процессы производства метанола, можно сделать следующие выводы:

- основная доля метанол производства основана на технологии синтез-газа, метанол является массово потребным продуктом и в то же время опасным;

- процесс синтеза метанола из природного газа применяя технологии синтез-газа, является очень энергоемким и затратным производством, для реализации технологий требуется постоянные разработки и обновления технических решений, необходимы свежие взгляды на применение катализаторов, постоянные совершенствования конструкций основного технологического оборудования;

- в промышленности установки производства метанола можно разделить на крупнотоннажные агрегаты и малотоннажное производство. Применение крупнотоннажных установок следует рассматривать в качестве массового производства, для потребностей крупных производителей лекарственных аппаратов, присадок и т. д. В свою очередь малотоннажные установки находят свое актуальное назначение в производствах непосредственно на объектах потребления продуктов.

Как показывает опыт промышленной эксплуатации в части малотоннажного производства метанола из природного газа, рациональнее применение технологии одностадийного риформинга, с интеграцией всех стадий технологического процесса в протекающие технологические процессы основного производства площадок [11].

Таким образом в качестве примера можно выделить интегрированную опытно промышленную установку производительностью 12500 тонн в год метанола маловодного ИОПУ-12,5 использующуюся для реализации продукта для собственных нужд, а именно предотвращение и удаление гидрат образования в системах трубопроводов месторождения добычи природного газа, находящейся в промышленной эксплуатации на Юрхаровском месторождении, Ямало-Ненецкого автономного округа России, группы компаний ПАО «НОВАТЭК».

## 2 Технологическая часть

### 2.1 Технологический процесс и схема установки ИОПУ-12,5

Технология процесса подачи сырья для синтеза метанола базируется в осуществлении подачи природного газа на агрегат от существующих линий транспорта газа от межцеховых коммуникаций, расположенных на установке комплексной подготовки газа, рабочее давление топливной линии равно 2,2 МПа.

Состав установки для производства метанола маловодного из товарного газа УКПГ включает оборудование, перечень которого изложен в таблице 3.

Таблица 3 – Состав агрегата синтеза метанола из природного газа

№ позиции	Наименование
001,	печь первичного риформинга
002,	реактор синтеза метанола
003,	колонна ректификации
004–013,	теплообменники-рекуператоры
014–015,	аппараты воздушного охлаждения (АВО)
016,	котел-утилизатор
017–021,	сепараторы
022,	емкость сбора товарного метанола
023,	емкость тосола, этиленгликоля
024,	агрегат компрессорный
025–027,	агрегаты насосные
028,	дымосос
029,	подготовительный блок воды
030.	деаэратор

Интегрированная опытно-промышленная установка ИОПУ-12,5, производства метанола маловодного из углеводородного сырья, скважинной продукции месторождения, в своей схеме содержит теплообменные аппараты на схеме под номерами 6 и 4, аппараты связаны системой внутренних

трубопроводов, последовательно – основная функция и задача аппаратов произвести нагрев природного газа и парогазовой смеси.

Печь первичного риформинга на технологической схеме 1 – служит для получения конвертированного газа, методом паровой конверсии.

Реактор синтеза метанола, на схеме номер 2, необходим для получения метанола методом каталитической конверсии из конвертированного газа.

Сепараторы 20 и 21, необходимые для очистки и подготовки среды.

Получение метанола с помощью синтез-газа достаточно энергоемкий процесс, требующий большое количество процессов нагрева и тепловой энергии, базируясь на этом принципе система теплообменников в технологии установки циркуляционная, принцип процесса, представлен блок-схемой на рисунке 6:

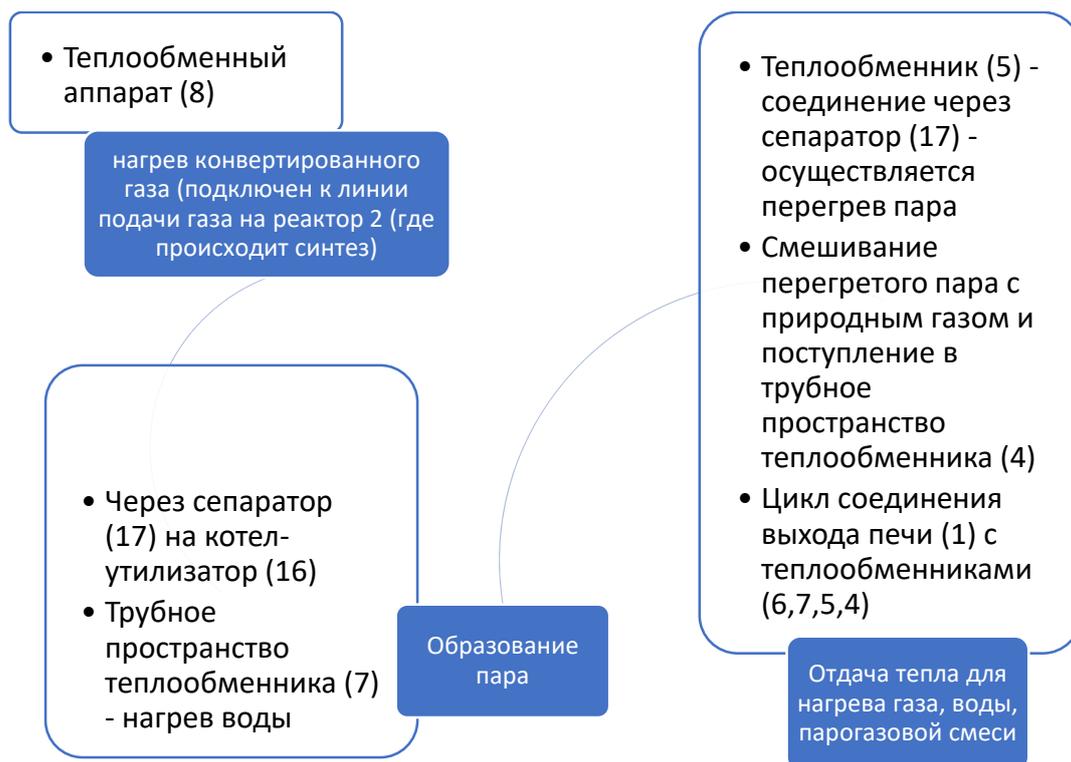
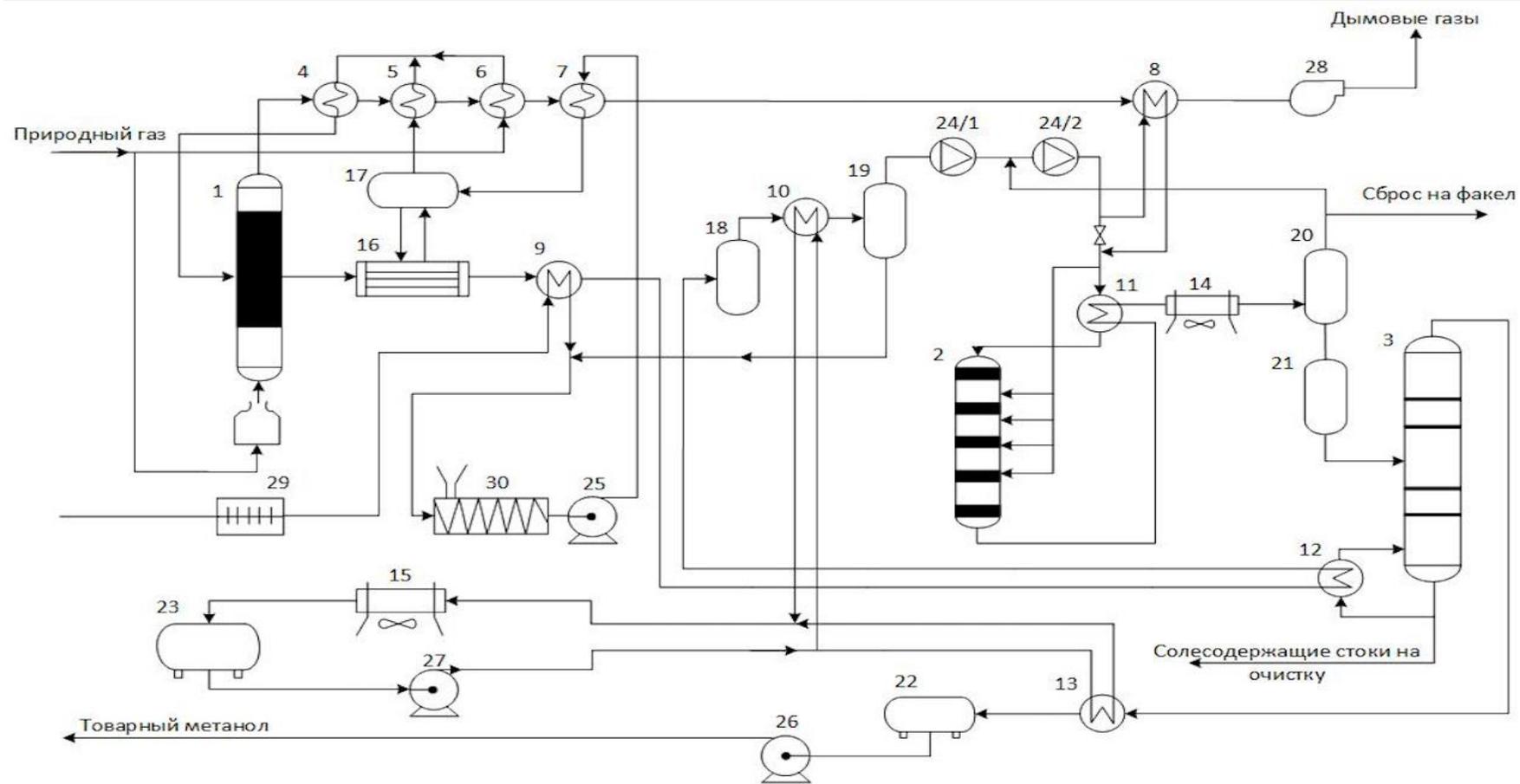


Рисунок 6 - Принцип процесса получения метанола

На рисунке 7 представлена технологическая схема установки ИОПУ-12,5.



1 – печь первичного риформинга; 2 – реактор каталитического синтеза; 3 – колонна ректификации; 4-13 – аппараты теплообменные рекуператоры; 14, 15 – аппараты воздушного охлаждения; 16 – котел-утилизатор; 17-21 – сепараторы; 22 – емкость сбора метанола; 23 – емкость тосола; 24 – компрессорный агрегат (24/1, 24/2 – компрессоры); 25-27 – насосы; 28 – дымосос; 29 – блок подготовки воды; 30 – деаэратор

Рисунок 7 - Установка ИОПУ-12,5 для получения метанола из природного газа

Технологический процесс производства метанола маловодного и принцип работы интегрированной опытно-промышленной установки ИОПУ-12,5 осуществляется следующим образом:

Выход печи первичного риформинга на линии конвертированного газа соединяется с линией подачи конвертированного газа к реактору каталитического синтеза, так же последовательно поток направлен на котел-утилизатор, и далее межтрубное пространство теплообменного аппарата, в котором осуществляется, нагрев недеарерированной воды, и межтрубное пространство теплообменника трубное пространство которого соединяется с выходом реактора каталитического синтеза.

Теплообменные процессы происходят следующим образом:

Теплообменный аппарат трубчатый по выходу реактора синтеза соединенный линией трубного пространства через отводящие сепараторы и по линии с входом колонны ректификации для выделения метанола, и с трубопроводом подачи газа, конвертированного на реактор.

Ректификация осуществляется по принципу:

Куб колонны ректификации соединяется с межтрубным пространством теплообменного аппарата, по линиям теплоносителя которого проходит линия подачи газа, конвертированного на каталитический реактор уже после теплообменника, отвечающего за нагрев недеарированной воды.

Участок трубопровода линии подачи газа, конвертированного на реактор перед теплообменником, соединяется с выходом реактора и зоной реакции.

Описание принципа работы установки и параметры:

Поступающий газ для получения метанола, а именно его часть, направленная на конверсию, поступает в первой стадии на теплообменный аппарат, являющийся подогревателем товарного газа блока тепловой аппаратуры (БТА), находящийся в конвективной зоне печи первичного риформинга, там происходит процесс его нагрева до температуры 350°C.

Затем рабочая среда смешивается с перегретым водяным паром, процесс перегрева пара водяного насыщенного происходит в аппарате теплообменном – пароперегревателе. Технологическая схема предусматривает регулирование соотношений расхода рабочей среды и пара, направленных на конверсию метана в автоматическом режиме обеспечивая соотношение пар/газ = 2,8÷3,3:1».

Парогазовая смесь, полученная в результате конверсии имеющая температуру 350°C, подается на подогрев в теплообменник утилизационных выхлопных газов, осуществляется нагрев до 400 °С.

Далее парогазовая смесь направляется в реакционные трубы печи риформинга, чтобы на никелевом катализаторе с установленной температурой 780–850 °С и давлением 2,1-2,4 МПа протекала реакция конверсии газа товарного (природного) с водяным паром и образовывался газ конвертированный с содержанием остаточного метана 4,1-5,2% об., водород 44-49% об., окись углерода 9,1-9,9% об., и водяной пар 31-36% об. Температура газа, конвертированного на выходе из печи риформинга составляет 780–850 °С, температура дымовых газов на выходе радиантной зоны печи составляет 940 °С.

Расход топливного газа регулируется в автоматическом режиме, путем подачи на подовые горелки трубчатой печи. Топливом для горелок печи риформинга служит природный газ УКПГ, разделяясь в линии подачи на потоки.

В качестве газ охладителя применяется котел-утилизатор линии конвертированного газа реакционной зоны печи первичного риформинга. Охлаждение газа осуществляется для выработки насыщенного водяного пара с рабочим давлением 2,1–2,4 МПа, этот пар подается в аппарат пароперегреватель через барабан сепаратора. Вода подпиточная подготовленная на первичном узле подготовки воды УКПГ, направляется в теплообменник, через деаэратор нагнетательными насосами, там нагревается

за счет тепла дымовых газов и насыщается влажным паром, после чего подается в барабан сепаратор.

Технологическая схема предусматривает последовательную рекуперацию тепловой энергии газа, конвертированного в аппарате подогревателе недеарированной воды, чтобы благодаря охлаждению газа конвертированного осуществить нагрев.

Далее осуществляется теплосъем с конвертированного газа в аппарате - кипятильнике колонны ректификации, чтобы по средствам охлаждения передать тепло, на процесс ректификации метанола-сырца. Следом, после аппарата-кипятильника газ, конвертированный через сепаратор выделяя конденсат с температурой около  $142,3^{\circ}\text{C}$  применяется в процессе образования пара.

Следующая стадия предусматривает конденсацию остаточной влаги, после сепаратора газ конвертированный проходит холодильник с теплоносителем этиленгликоль. В результате охлаждения и происходит конденсация и остатки влаги отделяются в сепараторе. Отделенный конденсат отправляется в систему образования пара, а уже сухой конвертированный газ по трубопроводу подается на агрегат компрессорный.

Компрессор сжимает получившуюся смесь до давления 5,1 МПа, и с линии нагнетания направляет газ на аппарат теплообменный БТА, далее аппарат теплообменный-рекуператор нагревает его за счет продукта синтеза после реакций.

Реактор синтеза устроен таким образом, что на его полках, где расположен катализатор медьсодержащий, предусмотрена циркуляция синтез-газа и постоянная выдача газа продувки на утилизацию факела вертикального установки комплексной подготовки газа. Катализатор определяет параметры процесса синтеза метанола, допустимы достаточно низкие температуры  $210\div 270^{\circ}\text{C}$  и давление 4,4–5,5 МПа.

Температура в зоне катализа реактора, регулируется за счет подачи холодной смеси газа конвертированного и газа циркуляционного в автоматическом режиме [10].

Так же технологией предусмотрена для реакционного газа рекуперация тепла, газ, выходящий из реактора, проходит аппарат рекуператор, где подогревается, и уже после охлажденный реакционный газ направляется к линии конденсации метанола и аппараты воздушного охлаждения, и далее в сепаратор отделения метанола-конденсата от газожидкостной смеси.

Далее метанол-конденсат направляется в сепаратор-емкость и после снижения давления отправляется на процесс ректификации в колонну ректификации бинарной смеси метанол-вода.

Процесс ректификации обусловлен тем, что из нижней части колонны отбирается жидкость, далее она проходит теплообменник-кипятильник, в котором за счет теплообмена с газом конвертированным вскипает и направляется в колонну ректификации. Рабочая температура в кубовой части регулируется перенаправлением потока газа, конвертированного на кипятильник. Кубовым продуктом колонны являются солесодержащие стоки, которые направляются на очистные сооружения. Образовавшиеся дистилляты колонны в теплообменном аппарате конденсируются и отправляются в метанол сборник, где прикрываются подушкой азота давление рабочего процесса при этом 55 мм.рт.ст., далее метанол маловодный, как продукт установки синтеза подается на склад хранения метанола.

Материальный баланс установки представлен в таблице 4.

Применяемый технологический процесс в условиях малотоннажного синтеза метанола, видится наиболее рациональным с точки зрения экономии и снижении капитальных затрат. Благодаря интеграции всего процесса в действующие процессы технологической подготовки газа, получается применить схему одностадийного риформинга без подачи кислорода на

конверсию газа. Так же все процессы нагрева являются циркуляционными, что позволяет минимизировать энергетические затраты производства.

Как было отмечено ранее, огромное значение для определения рентабельности и увеличению показателей эффективности установки синтеза метанола, непосредственно на площадках его применения, имеют значения показатели энергетической эффективности процессов теплового обмена и за счет утилизации вторичной энергии и тепловых ресурсов с тепловых потоков.

На установке ИОПУ-12,5 на данный момент реализована следующая схема утилизации тепловых потоков, представлена на рисунке 8.



Рисунок 8 – Схема утилизации тепловых потоков ИОПУ-12,5

Немаловажным моментом в плане ресурсосбережения является и то, что вся вода, не реагирующая в процессе риформинга, после прохождения сепараторов возвращается в процесс парообразования, за счет чего сточных вод образуется минимум [15].

Ощутимый эффект как экономический, так и экологический, а также с позиции энерго-ресурсосберегающих технологий в рассматриваемой установке прослеживается за счет максимальной интеграции ее в процессы комплексной подготовки товарного газа, на месторождении добычи газа, это позволяет снизить затраты на капитальное строительство, а также затраты на ресурсы производства единицы продукта, метанола маловодного.

Из особенностей применяемой технологии хотелось бы подчеркнуть следующее:

- подготовленный газ для создания синтез-газа в целях синтеза метанола на установке подготовки газа уже является готовым ресурсом, в связи с чем из состава исключаются блоки подготовки и осушки газа, доведение его до необходимых параметров;

- метанол, получаемый на установке, отлично подходит для реализации его в целях производства, а именно устранение гидрат образований в системах трубопровода, его состав подходит для этих целей на 89–98%;

- исключаются вспомогательные блоки, такие как подготовка очищенной воды, для образования пара, электроэнергия, системы отопления и коммуникаций, системы безопасности, в частности пожаротушения и противоаварийной защиты некоторых процессов, так как все эти узлы и блоки уже имеются в составе установки основного производства [16].

Рассматриваемая установка синтеза метанола имеет производительность 12500 тон метанола в год.

Таблица 4 – Материальный баланс установки синтеза метанола

№ Потока	Парогазовая смесь на конверсию	Газ (конвертированный) по выходу из печи риформинга	Газ (конвертированный) по входу в реактор синтеза	Газ по выходу из реактора	Товарный метанол	
Состав, % об (нм <sup>3</sup> /ч)	H <sub>2</sub> O	74,9998 (42001)	32,4508 (2584,6)	0,07682 (13,1345)	1,3076 (339,4)	7,782 (117,22)
	CO	-	9,4098 (749,5)	5,1596 (882,178)	2,918 (757,4)	-
	CO <sub>2</sub>	0,013 (0,7)	5,4448 (433,7)	5,502 (940,72)	4,6567 (1208,8)	0,015 (0,226)
	N <sub>2</sub>	0,0698 (3,9)	0,049 (3,9)	0,17282 (29,548)	0,1865 (48,4)	-
	H <sub>2</sub>	-	48,3778 (3853,2)	73,7992 (12618,04)	70,5 (18300,9)	-
	CH <sub>4</sub>	23,35 (1307,6)	4,2678 (339,9)	14,9184 (2550,72)	16,1 (4179,3)	-
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,076 (60,2)	-	-	-	-
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,3300 (18,5)	-	-	-	-
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,1253 (7,0)	-	-	-	-
	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ÷ C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,0361 (2,0)	-	-	-	-
	CH <sub>3</sub> O H	-	-	0,37117 (63,55)	4,3322 (1124,6)	92,203 (1388,89)
	Всего:	100 (5600)	100 (7964,8)	100 (17097,8)	100 (25958,8)	100 (1506,34)

Интегрированная опытно-промышленная установка синтеза метанола маловодного мощностью 12500 тонн в год – объект в составе процесса комплексной подготовки газа второй очереди обустройства Юрхаровского НГКМ.

Установка ИОПУ-12,5 предназначена для получения метанола методом паровой конверсии природного газа.

Установка ИОПУ-12,5 состоит из одной технологической линии, включающей следующие стадии и объекты:

а) технологические процессы и стадии:

- паровая каталитическая конверсия товарного газа УКПГ в трубчатой печи первичного риформинга (блок 01);

- блоки отвечающие за подготовку воды питательной в систему образования пара (блоки: 11,5.3,10,1);

- выработка водяного пара на технологические нужды путем рекуперации тепла конвертированного газа;

- охлаждение и осушка газа конвертированного (блоки:5.3,4,5.1);

- компримирование конвертированного (свежего) газа (блок 3);

- компримирование циркуляционного газа (блок 3);

- синтез метанола. Рекуперация тепла синтез-газа (блоки 6 4,5.2,7);

- ректификация метанола. Выдача продукционного метанола (блоки: 4, 5–1, 5–2, 6);

- замкнутый контур тосола, промежуточного теплоносителя (блоки: 3, 4, 5–3, 10, 14–1, 17).

б) вспомогательные системы и блоки:

- пусковая резервная блочно-модульная котельная (БМК);

- азотная установка с системой продувочного азота низкого давления и азота высокого давления;

- компрессорная воздуха КИП с системой ресиверов и разводкой воздуха

КИП и технологического воздуха;

- система газовых и парогазовых сбросов;

- АСУ ТП ИОПУ-12,5, центральный пульт управления;

- система пожаротушения;

- системы теплофикации, вентиляции, отопления и обогрева.

Технологическая схема производства выполнена по энергосберегающему принципу и характеризуется наличием жестких взаимосвязей отдельных стадий производства [9].

## 2.2 Технические проблемы действующего процесса

Действующий технологический процесс получения метанола на малотоннажной установке ИОПУ-12,5 происходит с интеграцией в основной процесс технологии подготовки газа, который реализуется технологическим процессом комплексной подготовки газа, это является основным преимуществом данного агрегата и представленной технологии.

Процесс подготовки газа заключается в основном в его сепарации и отделении влаги, осушки, адсорбции или абсорбции и дальнейшим компримированием при помощи газоперекачивающего агрегата для транспорта в систему магистральных трубопроводов [8].

Продукция на выходе УКПГ – газ товарный соответствующий требованиям ГОСТ (государственные) и ОСТ (отраслевые) стандартам, такой газ является на прямую применимым для синтеза метанола, кроме того, в стандартный состав УКПГ так же входят установки подготовки воды, собственные установки генерации тепловой и электрической энергии, процессы утилизации сточных вод, избыточных энергоресурсов, и процессы транспорта газа. Все эти технологические процессы, являющиеся неотъемлемой частью комплексной подготовки природного (добываемого) газа (основной состав метан) и позволяют интегрировать в себя малотоннажное производство метанола.

В процессе анализа технологических процессов предприятия, были выявлены недостатки и достоинства производства в целом. В части добычи и подготовки УВС в настоящее время в компании уже ведутся технические перевооружения, позволяющие существенно увеличить КПД, снизить антропогенное воздействие на окружающую среду, некоторых процессов, усовершенствовать ряд стандартных операций, что приведет к повышению экономических показателей в Обществе в целом.

Исходя из уже имеющихся и запланированных реконструкций, а так же оценке перспектив, выбор был остановлен на предложении по оптимизации

процесса риформинга агрегата синтеза метанола из природного газа, на установке ИОПУ-12,5. Процесс получения метанола в компании является вспомогательным, но в, то, же время важнейшим для выполнения условий основного технологического процесса, добычи УВС, как писалось выше, получаемый метанол на установке используется для предотвращения или удаления возникающих гидрат образований в процессе добычи, транспорта и распределения природного газа и газового конденсата.

Сам по себе, процесс синтеза метанола из природного газа является энергозатратным и трудоемким, в рамках текущей организации, где синтез метанола не является основным производственным процессом, это и можно считать основными недостатками. Но в силу отдаленности производственных объектов от действующих крупнотоннажных установок производства метанола, этот процесс на предприятии является необходимым, так, же поэтому его оптимизация является актуальной для предприятия.

Проведя анализ технологического процесса получения метанола на установке ИОПУ-12,5, было подчеркнuto, что основное преимущество этой установки, то, что она, по сути, является частью УКПГ, то есть максимально в него интегрирована. За счет чего снижается потребность во вспомогательных процессах необходимых для синтеза метанола, таких как подготовка газа, так как газ УКПГ уже максимально соответствует всем требованиям, подготовка воды, необходимой в последующем для паровой конверсии, так как станции и блоки водоподготовки уже входят в состав УКПГ.

Таким образом, учитывая все вышеизложенное, наиболее рациональным можно считать, возможности ещё более максимально интегрировать процессы получения метанола в основные процессы УКПГ.

После проведения детального анализа комплекса технологических процессов.

На рисунке 9 изображена структурная схема УКПГ с установкой синтеза метанола.

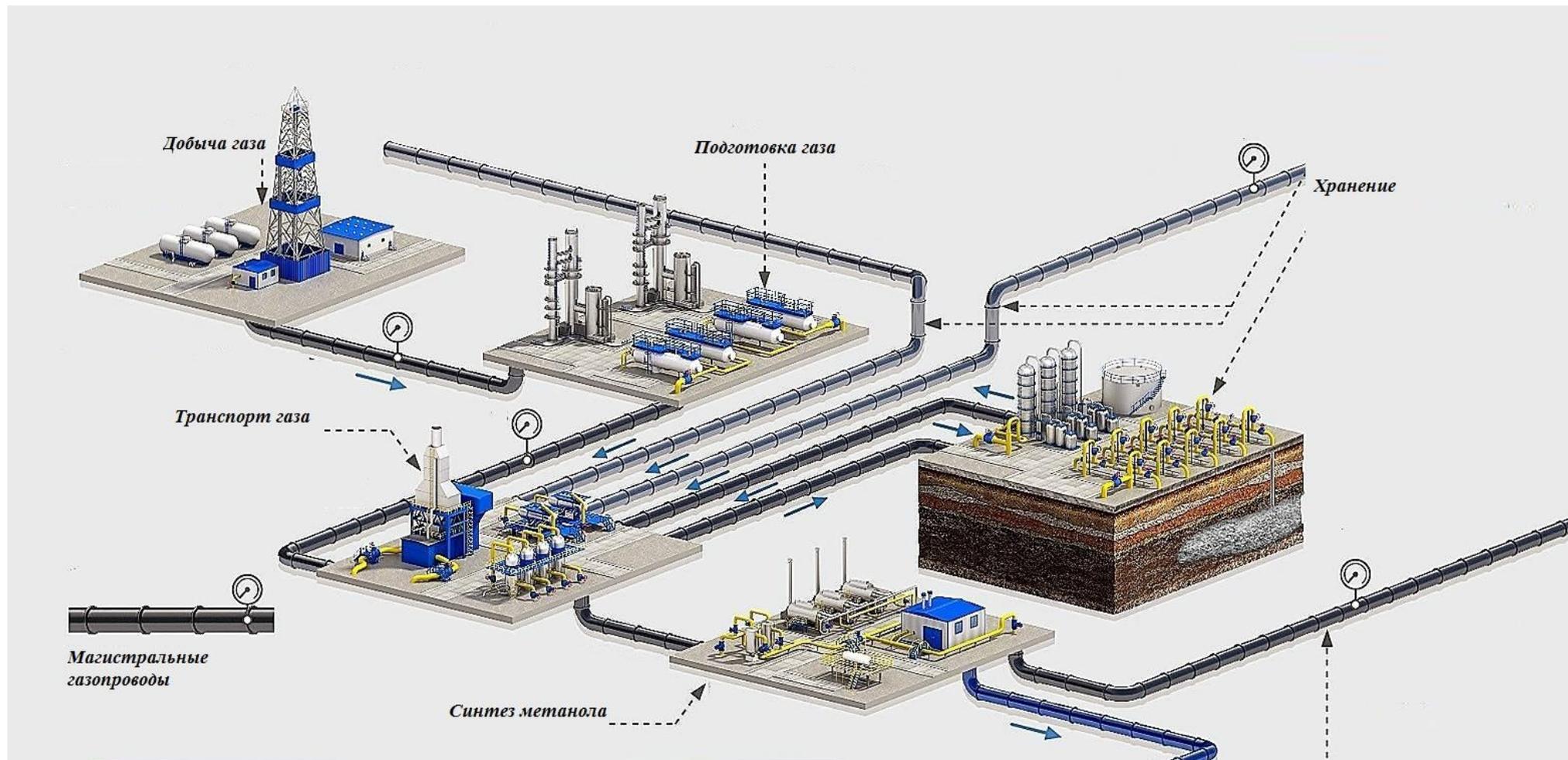


Рисунок 9 – Структурная схема УКПГ с установкой синтеза метанола

Выявлено, что в процессе подготовки и транспорта газа происходит масса процессов нагрева, но съем этого тепла, либо не считается необходимым, либо происходит с очень низкой интенсивностью.

Наиболее явный и емкий тепловой процесс можно наблюдать в результате транспорта газа и работы газоперекачивающего агрегата, в результате компримирования товарного газа, и работы компрессора образуются выхлопные газы, представляющие из себя пар, температура которого доходит до 500 °С, на данный момент выхлопные газы по средствам выхлопных труб сбрасывается в атмосферу.

### **2.3 Технические решения по оптимизации. Выводы**

Технологический процесс установки ИОПУ-12,5 происходит с максимальной интеграцией в основной процесс технологии подготовки газа, реализуемый в процессе комплексной подготовки газа на УКПГ, это является основным преимуществом данного агрегата и представленной технологии [9].

В качестве технического решения предлагается: использовать утилизацию вторичных ресурсов, а именно температуру выхлопных газов газоперекачивающего агрегата (ГПА) участвующего в технологическом процессе установки комплексной подготовки газа, с целью оптимизации процесса риформинга агрегата синтеза метанола, а именно: задействовать побочный процесс, представляющий собой образование пара нагретого до минимальной отметки 450 °С, направив его на процесс нагрева печи риформинга, тем самым снизить расход газа на горелки печи риформинга, за счет увеличения температуры исходного подаваемого сырья (метана) перед процессом паровой конверсии [18].

Таким образом, оптимизация заключается в использовании основных преимуществ установки, то есть того, что она интегрирована в УКПГ, где имеются процессы, которые за счет основного производства, сами собой

происходят непрерывно, в результате процесс синтеза метанола на предприятии будет на 80% происходить за счёт и так неизбежных процессов УКПГ, на сегодняшний день этот процент доходит до 70, что существенно актуализирует процесс синтеза метанола непосредственно на производствах.

Для реализации предлагаемых технических решений поставлены следующие задачи:

- представить технологическую схему агрегата синтеза метанола с включением в линию подачи газа дополнительного теплообменника;
- произвести необходимые расчеты с измененными параметрами, расчеты материального баланса, тепловой расчет, конструктивный расчет теплообменника;
- произвести расчет потребления газа на горелках печи риформинга, с измененными параметрами рабочей среды на входе;
- произвести сравнение материального баланса после применения технического решения;
- произвести технико-экономический расчет и привести обоснование актуальности оптимизации.

Таким образом, в результате применения предлагаемой технологии появляется возможность максимизировать интеграцию процесса синтеза метанола для собственных нужд в процессы, протекающие в результате работы основного оборудования УКПГ, что приведет к снижению затрат на единицу продукции производства метанола и позволит существенно снизить затраты на реализацию вспомогательного процесса для компании, приводящий в результате к снижению себестоимости основной единицы продукта общества [7].

### 3 Расчетная часть

Для реализации предлагаемой технологии составляется краткое техническое задание на проектирование и разрабатывается комплекс мероприятий по реализации.

В части технического задания можно подчеркнуть следующие основные аспекты:

– разрабатываемый раздел: оптимизация технологии производства метанола.

– суть разработки: включение в технологический процесс дополнительного теплообменного аппарата и направлении вторичных ресурсов в виде пара, нагретого до 550 °С от коллектора выхлопных газов газоперекачивающего агрегата УКПГ на теплообмен с подаваемым природным газом на процесс конверсии парового риформинга.

– исходные данные для расчета теплообменного аппарата, приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Исходные данные для расчета теплообменного аппарата

Параметр	Значение	Единица изм.
Тип теплоносителя	Пар	
Тип нагреваемой (рабочей) среды	Товарный газ УКПГ	
Температура теплоносителя	550	°С
Температура рабочей среды	400	°С
Давление теплоносителя	расчетное	кгс/см <sup>2</sup>
Давление рабочей среды	расчетное	кгс/см <sup>2</sup>

Исходные технологические параметры и данные процесса для оптимизации, приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Технологические параметры исходные и после оптимизации

Параметр	Единица измерения	Текущие значения	Значения после оптимизации
Исходная температура природного газа на входе	°С	20	20
Количество теплообменников в линии перед печью риформинга	шт.	3	4
Температура подачи газа для паровой каталитической конверсии в печь риформинга	°С	400	определено расчетом (530)
Температура смеси на выходе из печи риформинга	°С	860	860
Объем затрачиваемого топливного газа для процесса каталитической конверсии на печи риформинга	м <sup>3</sup> /ч	34,65	определено расчетом (24,86)

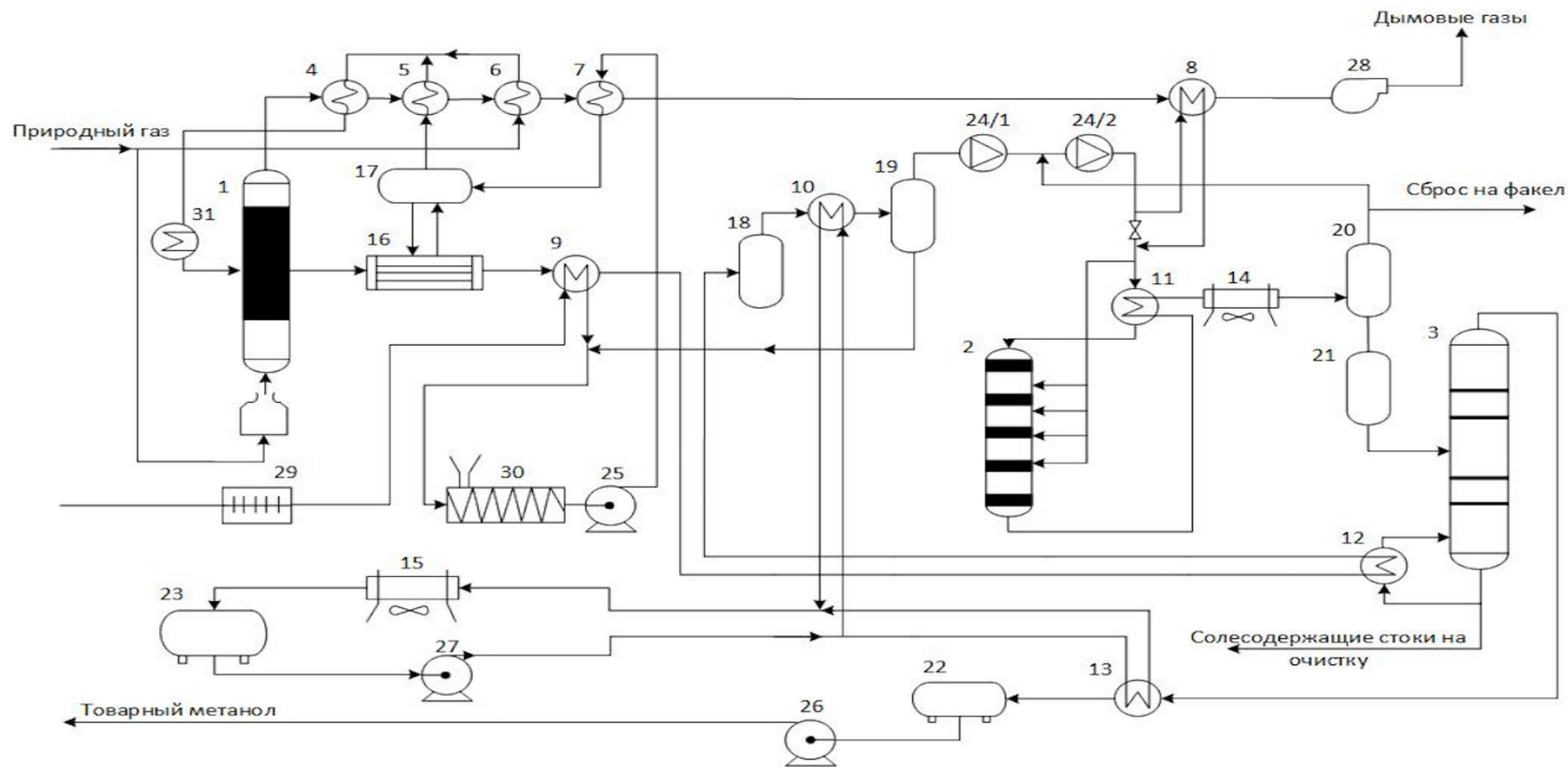
Для определения целесообразности планируемых мероприятий модернизации необходимо, осуществить расчет и конструирование аппаратов, в качестве вновь проектируемого аппарата рассматриваются кожухотрубчатые теплообменники.

Следовательно, необходимо произвести конструктивный тепловой расчет аппарата теплообменного кожух трубчатого исполнения.

Произвести расчет теплового баланса процесса риформинга с измененными параметрами после оптимизации, с учетом потребления топливного газа на горелки печи риформинга.

Произвести расчет материального баланса химико-технологического процесса, после модернизации.

Обновленная схема с включением в технологический процесс теплообменного аппарата представлена на рисунке 10.



1 – печь первичного риформинга; 2 – реактор каталитического синтеза; 3 – колонна ректификации; 4-13 – аппараты теплообменные рекуператоры; 14, 15 – аппараты воздушного охлаждения; 16 – котел-утилизатор; 17-21 – сепараторы; 22 – емкость сбора метанола; 23 – емкость тосола; 24 – компрессорный агрегат (24/1, 24/2 – компрессоры); 25-27 – насосы; 28 – дымосос; 29 – блок подготовки воды; 30 – деаэрактор; 31 – вновь монтируемый теплообменник

Рисунок 10 – Технологическая схема после модернизации

Для определения целесообразности планируемых мероприятий модернизации необходимо, осуществить расчет и конструирование аппаратов, в качестве вновь проектируемого аппарата рассматриваются кожухотрубчатые теплообменники.

Следовательно, необходимо произвести конструктивный тепловой расчет аппарата теплообменного кожух трубчатого исполнения.

Произвести расчет теплового баланса процесса риформинга с измененными параметрами после оптимизации, с учетом потребления топливного газа на горелки печи риформинга.

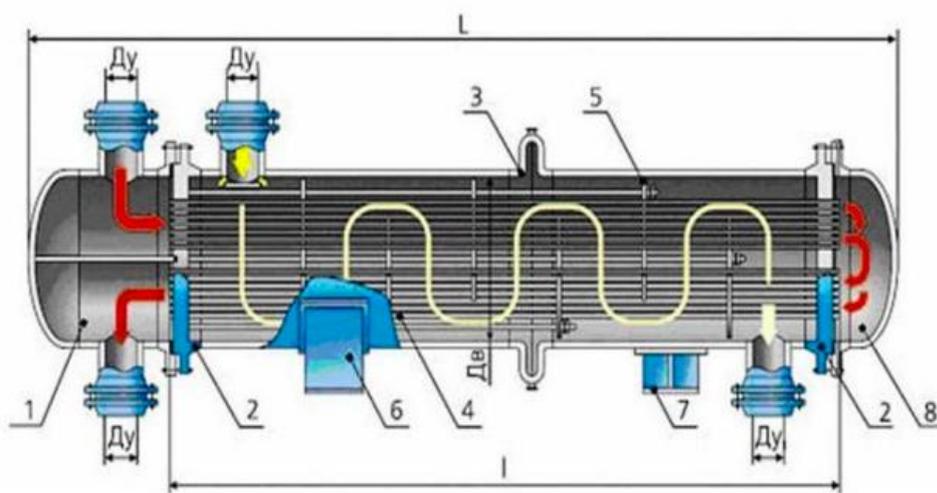
Произвести расчет материального баланса химико-технологического процесса, после модернизации.

### **3.1 Конструктивный расчет теплообменного аппарата**

Проведем тепловой расчет и конструирование теплообменника. Исходное давление природного газа  $P_{абс} = 23 \text{ кгс/см}^2$ . В качестве теплоносителя 1 (нагревающая среда) рассматривается пар с входной температурой  $550^\circ\text{C}$ , теплоносителем 2 (нагреваемая среда) выступает природный газ с температурой на входе  $400^\circ\text{C}$ , изменяющейся к выходу  $530^\circ\text{C}$ .

Цель реализации предложенных решений создание и поддержание температурного режима химического процесса, с этой целью необходимо осуществить подвод тепловой энергии к рабочей среде, для этой цели было решено применить кожухотрубчатые теплообменники с неподвижными трубными решётками и стальными трубами, так как планируемая температура нагрева равна  $530^\circ\text{C}$ , расчетное давление до 2,5 МПа, нагревание газообразной среды, как показывает опыт промышленной эксплуатации такие аппараты просты по конструкции, надежны и позволяют иметь большую площадь теплообмена.

Для конструирования теплообменного аппарата решаются следующие задачи: определение тепловой нагрузки на аппарат; определение теплоносителя; расчет необходимой поверхности теплообменника; конструирование теплообменного аппарата. На рисунке 9 представлен теплообменник в поперечном разрезе, суть процесса нагрева обусловлена тем, что один теплоноситель движется внутри трубок, а второй омывает их с внешней стороны.



1 – крышка с перегородкой; 2 – трубная доска с фланцевой парой; 3 – компенсатор линзовый; 4 – трубы теплообменные; 5 – поперечные перегородки в межтрубном пространстве; 6, 7 – опоры; 8 – крышка правая

Рисунок 11 – Кожухотрубчатые теплообменники

При выборе методики и конструкции аппарата, нужно руководствоваться основными правилами, теплоносители, проходящие только через процессы нагрева, должны двигаться в турбулентном режиме, где  $Re_{TR} > 10^4$ ,  $Re_{MT} > 10^3$ , а также если не происходят процессы испарения, и они не конденсированы, теплоносители должны быть направлены в противоточном движении.

Таким образом, из вышперечисленного следует, что нам нужно рассматривать аппараты теплообменные кожухотрубчатые с допустимой температурой нагрева  $550^{\circ}\text{C}$  и давлением до 2,5 МПа, движение турбулентное противоточное.

Для проведения тепловых расчетов необходимо определить базовые значения, приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Исходные данные для конструирования теплообменного аппарата

Параметр	Значение	Единица измерения
Теплоноситель 1 (пар)	Пар	
Теплоноситель 2 (газ)	Природный газ	
Начальная температура нагревающей среды $t_1^{BX}$	550	°C
Начальная температура нагреваемой среды $t_3^{BX}$	400	°C
Конечная температура нагревающей среды $t_2^{BЫX}$	450	°C
Конечная температура нагреваемой среды $t_4^{BЫX}$	530	°C
Средняя температура нагревающей среды $t_{cp(r)}$	500	°C
Средняя температура нагреваемой среды $t_{cp(x)}$	465	°C
Средний температурный напор $\Delta t_{cp}^*$	35	°C
Массовый расход условно горячего теплоносителя $G_r$	14,11	кг/с
Массовый расход условно холодного теплоносителя $G_x$	3,99	кг/с
Тепловой поток от горячего к холодному, тепловая нагрузка N	11729,77	кВт

На основании данных составим схему теплообменных процессов, и найдем, среднюю температуру теплоносителя 1, среднюю температуру теплоносителя 2, средний температурный напор определяется по формуле (21):

$$\Delta t_{cp}^* = \frac{\Delta t_6}{\Delta t_m} \quad (21)$$

Результаты расчета по формуле (21):

$$\Delta t_{cp}^* = \frac{50 + 20}{2} = 35^\circ\text{C}$$

Схема теплового потока представлена на рисунке 12.

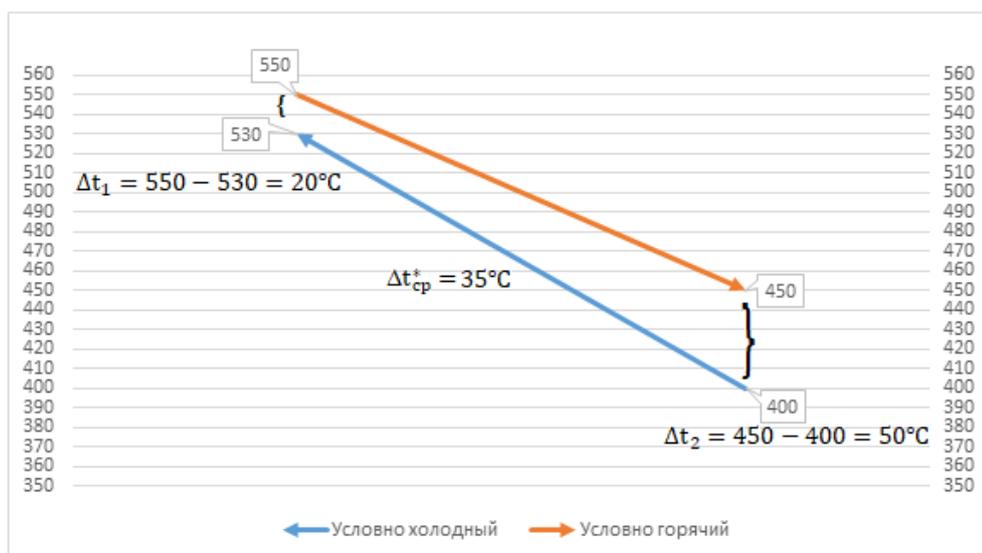


Рисунок 12 – Схема теплового потока

Произведем расчеты массовых расходов теплоносителей, условно горячий  $G_{\Gamma}$  и условно холодный  $G_x$ , выраженное в кг/с, найдем по формуле (22):

$$G = W \cdot F \cdot R \quad (22)$$

где  $W$  – скорость движения теплоносителя, выраженная в м/с;

$F$  – площадь поперечного сечения потока теплоносителя, выраженная в  $m^2$ .

$R$  – плотность теплоносителя, выраженная в  $kg/m^3$ .

Плотность теплоносителя принимаем по справочной информации для  $R_{G\Gamma} = 1,8 \text{ кг/м}^3$ ,  $R_{Gx} = 0,7 \text{ кг/м}^3$ . Скорость движения обоих теплоносителей принимаем согласно данным из технологического регламента,  $W = 15 \text{ м/с}$ . Площадь поперечного сечения определяем по формуле (23):

$$F = \frac{1000 \cdot N}{K \Delta t_{cp}^*} \quad (23)$$

где  $\Delta t_{cp}^*$  – средний температурный напор, выраженный в  $^{\circ}C$ ;

$N$  – тепловая нагрузка, выраженная в кВт.

$K$  – коэффициент теплопередачи, выраженный в Вт/(м<sup>2</sup>\*К).

В качестве  $K$  приняты справочные значения относительно рабочего давления и температур технологического процесса, таким образом для теплоносителя 2 приняты показатели по метану, так как содержание СН<sub>4</sub> более 90%, то есть  $K$  для  $G_x = 88,0$ ,  $K$  для  $G_r = 64,1$ .  $\Delta t^*_{cp}$  принимаем из расчета, проведенного ранее равной 35<sup>0</sup>С. Для определения  $N$ , воспользуемся формулой (24):

$$N = M \cdot C_p \cdot \delta t \quad (24)$$

где  $M$  – расход теплоносителя, выраженный в м<sup>3</sup>/ч;

$C_p$  – удельная теплоемкость, выраженная в кДж/(кг\*С).

$\delta t$  – температурная разность на входе и выходе контура, выраженный в °С.

В качестве  $C_p$  принято 3,923, показатель для метана при температурах, соответствующих технологическому процессу, расход принят из технологического регламента установки. Таким образом, в результате расчета по формулам (22), (23), (24) получаем:

$$N = 23 \cdot 3,923 \cdot 130 = 11729,77 \text{ кВт}$$

$$F_{G_x} = \frac{1000 \cdot 11729,77}{88 \cdot 35} = 3808,37 \text{ м}^2$$

$$F_{G_r} = \frac{1000 \cdot 11729,77}{64,1 \cdot 35} = 5228,36 \text{ м}^2$$

$$G_r = 15 \cdot 5228,36 \cdot 1,8 = 141165,72$$

$$G_x = 15 \cdot 3808,37 \cdot 0,7 = 39987,88$$

Определим основные габаритные характеристики конструируемого аппарата, для этого приводим площадь поперечного сечения потока теплоносителя 1 и теплоносителя 2 к диаметру внешнего и внутреннего

трубопровода, и произведем оценку габаритов теплообменника «труба в трубе», таким образом  $F_{Gx} = 69,64 = \varnothing 70 \cdot 2 = 140$ ,  $F_{Gr} = 81,59 = \varnothing 82 \cdot 2 = 160$ .

Основываясь на диаметре трубопровода условно холодного теплоносителя, и рекомендуемом диаметре внутренних трубок определим количество теплообменных трубок аппарата  $140/20 = 7$ .

$$n = \frac{140}{20} = 7 \text{ шт}$$

Определение толщины стенок, длины теплообменника, гидравлическое сопротивление в рамках текущего расчета не производились, так как на основании данных, полученных расчетом (таблица 7), можно определить и подобрать аппарат подходящих параметров со стандартными данными для изготовления оборудования, применив коэффициенты запаса. В определении расчета теплопроводности смесей критерий Прандтля применяется 0,729. Полученные данные для конструкции вынесем на чертеж рисунок 13. Данные рабочего процесса сведены в таблицу 8. Как правило допускается превышать размер стандартной поверхности нормализованного теплообменника из расчётной, но не более чем на 20%.

Таблица 8 – Требуемые параметры рабочего процесса теплообменного аппарата

Назначение	Проведение тепловых процессов	
Направление потоков	Противоточное	
Наименование пространства	Трубное	Межтрубное
Рабочая среда	Природный газ (CH <sub>2</sub> )	Углекислый газ (CO <sub>2</sub> )
Температура рабочих процессов	550 °C	
Давление рабочих процессов	2,2 МПа	
Начальная температура, °C	400	550
Конечная температура, °C	530	500
Средний температурный напор $\Delta t_{cp}^*$ , °C	35	
Тепловая нагрузка, кВт	11729,77	
Ø	160	180
Площадь потока	3808,37 м <sup>2</sup>	5228,36 м <sup>2</sup>
Количество трубок	-	7
Место установки, исполнение	Уличное УХЛ-2	

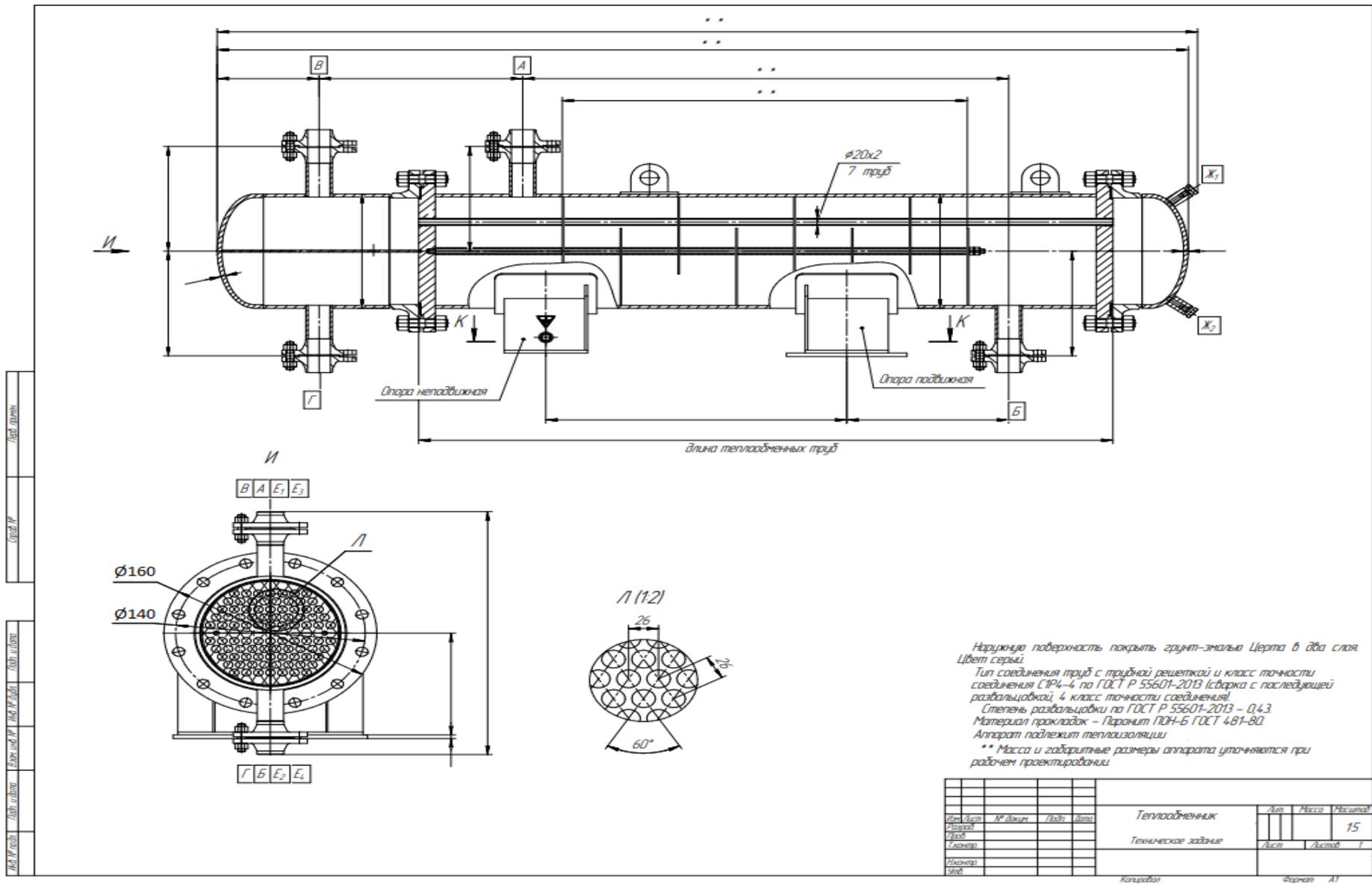


Рисунок 13 – Конструктивный вид теплообменного аппарата

Процесс рабочего проектирования теплообменного аппарата заключается в разработке технической руководящей документации, целью всегда является обеспечить возможность изготовить новый аппарат удовлетворяющий всем расчетам и требованиям нужд производства и процессов. На данном этапе как правило рассматривается несколько конструктивных вариантов. В процессе конструирования аппаратов следует рассматривать самые упрощенные варианты конструкций, что будет являться максимально эффективным и экономически целесообразным в результате [6].

Расчет критерия Рейнольдса, производится при рабочем проектировании, с учетом линейных размеров и внутренних диаметров трубопровода, с включением в расчет критерия Нуссельта, для пространства внутритрубного [19].

Расчеты тепловой изоляции производятся при процессе рабочего проектирования, основная цель этих расчетов заключается в определении нужной толщины теплоизолирующего слоя наружной части аппарата, это способствует снижению тепло потерь и обеспечивает требования НТД.

При рабочем проектировании так же ставится задача расчета конструктивно-механического, в котором определяется необходимые геометрические размеры всех деталей и узлов, отвечающих за конструкцию аппарата и его механическую прочность.

### **3.2 Расчет теплового баланса**

Для расчета теплового баланса, печи первичного риформинга, необходимо дать анализ принципу ее работы и характеристикам изделия. В установке ИОПУ-12,5 применяется печь первичного риформинга ППР1360, состоящая из радиантной зоны и зоны конвекции. В радиантной зоне находятся трубы с катализатором, в количестве 504 шт. и диаметром каждой 114x21мм, рабочая высота 11м, сталь марки ОХ20Н25С2.

Конструктивная схема печи риформинга представлена на рисунке 14.

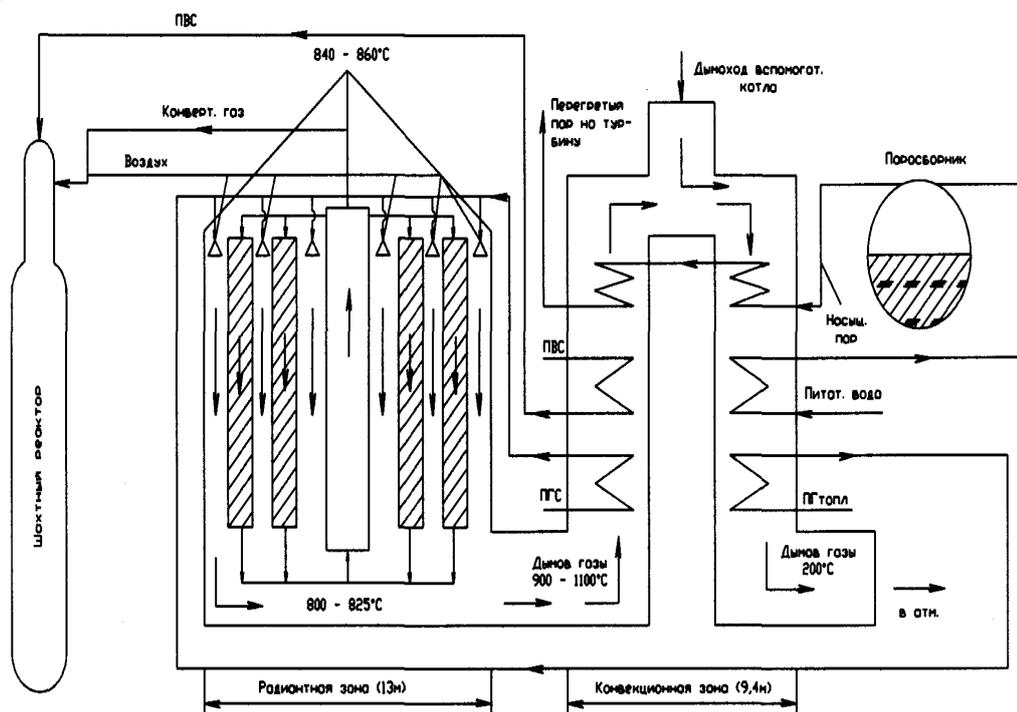


Рисунок 14 – Конструктивная схема печи риформинга

Расчет теплового баланса, производится в связи с изменением температуры подаваемой рабочей среды на печь риформинга, а также изменением температуры дымовых газов, направленных на теплообмен, цель определить и произвести расчет количества прихода тепла в радиантную зону включая все потоки и расход этого тепла, а также расчет расхода топливного газа в топочной зоне для достижения требуемого результата.

В качестве исходных данных для определения теплового баланса приняты следующие значения, ранее полученные из расчета теплообменного аппарата и анализа технологического процесса:

- температура природного газа на входе в печь первичного риформинга равна 530°C;
- температура газа конвертированного на выходе из печи первичного риформинга, для удовлетворения требований установки равна 860°C;

- тепловой эффект эндотермической реакции, взят из справочных данных, для процесса риформинга составляет 200кДж/моль.

Для проведения расчета составим схему тепловых потоков природного газа процесса первичного риформинга, представлена на рисунке 15.



T1-тепловой поток, от тепла сырья, T2-тепловой поток, от тепла газов утилизационных, T3-тепловой поток, выхода тепла вместе с продуктом, T4-тепловой поток, поглощающий тепло при реакции, T5-тепловой поток, для учета тепловых потерь

Рисунок 15 – Схема тепловых потоков процесса риформинга потерь.

Как показывает схема тепловых потоков печи риформинга, можно сделать вывод, что возникновение тепла в процессах риформинга образуется и зависит от температуры подаваемого сырья и температуры дымовых газов, в свою очередь расход тепловой энергии возникает в результате эндотермических реакций, выход вместе с парогазовой смесью и тепло потери, возникающие в процессе. Расход топливного газа происходит в результате нагрева сырья до нужных температур реакции, следовательно, чем выше температура входящего теплового потока T1, тем меньше необходимо сжигать объема топливного газа на нагрев смеси в печи риформинга.

Основное уравнение теплового баланса можно записать в следующем виде (25):

$$T_1 + T_2 = T_3 + T_4 + T_5 \quad (25)$$

Теплота компонентов смеси, вступающей в реакцию в печи первичного риформинга будет рассчитана по формуле (26):

$$T_i + n_i \cdot C_i \cdot t \quad (26)$$

где  $n_i$  – количество компонентов, выраженное в кмоль.;

$C_i$  – теплоемкость компонента, удельная, выраженная в кДж/кмоль;

$t$  – температура, выраженная в °С

Для определения удельной теплоемкости компонентов формула имеет следующий вид:

Не органические компоненты (формула 27):

$$C_i = a_i + b_i T + c_i / T^2 \quad (27)$$

Органические компоненты (формула 28):

$$C_i = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 \quad (28)$$

Произведем расчет теплоемкости основных компонентов потока сырья, принятую температуру 530°С переводим в °К, что соответствует 803°К, по формулам (27,28):

$$\begin{aligned} C_{\text{CH}_4} &= 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3} \cdot 803 + 1,117 \cdot 10^{-6} \cdot 803^2 - 7,20 \cdot 10^{-9} \cdot 803^3 \\ &= 60,53 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}; \end{aligned}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 30 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot 803 + 0,33 \cdot 10^5 / 803^2 = 30,06 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град};$$

$$C_{\text{CO}_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot 803 + 8,53 \cdot 10^5 / 803^2 = 50,46 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

Из этого следует, что тепловой поток  $T_1$ , найдем по формуле (26):

$$\begin{aligned} T_1 &= (2035,59 \cdot 60,53 + 7966,67 \cdot 30,06 + 363,63 \cdot 50,46) \cdot 503 \\ &= 174092334 \text{ кДж/час} = 48359 \text{ кВт} \end{aligned}$$

Для потоков выхода, при принятой температуре 860<sup>0</sup>С, тепловые потоки будут следующими:

$$C_{\text{CH}_4} = 73,16 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град};$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 41,09 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град};$$

$$C_{\text{CO}_2} = 52,67 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град};$$

$$C_{\text{CO}} = 32,60 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град};$$

$$C_{\text{H}_2} = 30,69 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

Для определения теплоты, возникающей от дымовых газов T<sub>2</sub>, применим формулу (29):

$$T_2 = T_3 + T_4 + T_5 - T_1 \quad (29)$$

Следовательно, в начале найдем объем теплоты, возникающий в потоке от конвертированного газа T<sub>3</sub>, по формуле (26):

$$T_3 = (281,08 \cdot 73,16 + 927,71 \cdot 41,09 + 384,85 \cdot 52,67 + 1159,25 \cdot 32,6) \\ + 62473,80 \cdot 30,69) \cdot 860 = 847320319 \text{ кДж/час} = 235366 \text{ кВт}$$

Далее необходимо определить поток T<sub>4</sub> по формуле (26):

$$T_4 = 2000 \cdot (2035,59 - 525,14) = 302090000 \text{ кДж/час} = 83913,8 \text{ кВт}$$

Поток тепло потерь T<sub>5</sub>, определяем с применением коэффициента 0,05, то есть 5%:

$$T_5 = 0,05(T_3 + T_4)/0,95 = 0,05(235366 + 83913,8)/0,95 = 16804,2 \text{ кВт}$$

Соответственно поток T<sub>2</sub> находим по формуле (29):

$$T_2 = 235366 + 83913,8 + 16804,2 - 48359 = 287725,1 \text{ кВт}$$

Из полученных данных составим энергетический баланс, по формуле (25), данные энергетического баланса сведены в таблицу 9.

Таблица 9 – Тепловой баланс процесса

Входные потоки			Выходные потоки		
№ потока	Тепловая мощность (кВт)	Объем в процентном выражении	№ потока	Тепловая мощность (кВт)	Объем в процентном выражении
T <sub>1</sub>	48359	14, 39	T <sub>3</sub>	235366	70, 03
T <sub>2</sub>	287725	85, 61	T <sub>4</sub>	83913, 8	24, 97
			T <sub>5</sub>	16804, 20	5, 00
ИТОГО:	3360884	100		3360884	100
$T_1+T_2 = T_3+T_4+T_5$					
$3360884 = 3360884$					

Для определения затрачиваемого топливного газа на горелки печи первичного риформинга и сравнения, произведем расчет по формуле (30):

$$W = C \cdot V (T_1 - T_2) \quad (30)$$

где  $C$  – удельная теплоемкость продукта сжигания, газа УКПГ, выраженная в кДж;

$V$  – количество нагреваемого продукта, газ на вход в печь, выраженная в кг;

$T_1$  – требуемая температура нагрева, в °С;

$T_2$  – начальная температура нагрева, в °С.

В качестве топливного газа расчет будет произведен для метана удельная теплоемкость равна 2,5 кДж, количество нагреваемого продукта принято из текущего материального баланса установки (таблица 4), преобразовано из нм<sup>3</sup>/ч в килограммы с учетом молярного объема 24,055 литров, равно 872,08 кг, требуемые температуры взяты из расчета теплообменного аппарата,  $T_1 = 860$ ,  $T_2 = 530$ .

Составим формулу, основываясь на справочных, расчетных и эмпирических данных промышленной эксплуатации:

$$W = 2,5 \cdot 872,08 (860 - 530) = 719466 \text{ кДж} = 719,466 \text{ МДж}$$

Таким образом для нагрева 872,08 кг газа на конверсию, необходимо затратить 719,466 МДж тепловой энергии, с учетом КПД горелок печей риформинга равному 91 %, получаем:

$$\frac{719,466}{0,91} = 790,622$$

Удельная теплота сгорания товарного газа равна 31,8 МДж/м<sup>3</sup>, таким образом для осуществления процесса нагрева газа в конверсионной печи с температуры 530°С на входе до температуры 860°С требуемой на выходе, необходимо затратить:

$$\frac{790,622}{31,8} = 24,86 \text{ м}^3$$

То есть, для конверсии 1506,34 нм<sup>3</sup>/ч метанола (таблица 4), или 1205072 кг, или 1205 тонн метанола, после модернизации необходимо затраты 24,86 м<sup>3</sup> товарного газа УКПГ. При проведении проверочных расчетов текущих параметров (начальная температура 400°С) и сравнении с технологическим режимом подтверждается, что текущий процесс при тех же условиях требует 34,65 м<sup>3</sup> товарного газа, или на 9,79 м<sup>3</sup> газа больше.

### 3.3 Расчет материально-энергетического баланса после оптимизации

Для проведения расчета необходимо составить схему материальных потоков на получение парогазовой конверсионной смеси в печи первичного риформинга и определить составы потоков. Производительность установки 12,5. Схему потоков представим на рисунке 16.

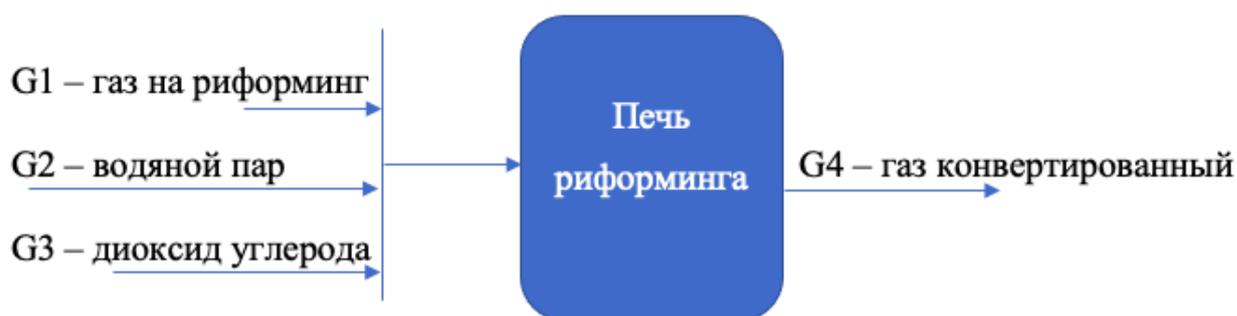


Рисунок 16 – Схема входных и выходных потоков печи риформинга

Далее произведем расчет для каждого потока.

Выполним расчет природного газа на процесс риформинга, состав природного газа на конверсию представлен в таблице 10.

Таблица 10 – Состав природного газа на входе в печь риформинга, для конверсии

Компонент (формула)	Значение	Ед. изм. компонента
CH <sub>4</sub>	89,90	% масс.
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,61	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,53	
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,84	
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,44	
CO <sub>2</sub>	1,56	
H <sub>2</sub>	0,12	
ИТОГО:	100	

Состав потока G1, рассчитывается по формулам (31, 32):

$$g_{i1} = \frac{G_{i1}}{M_i} \quad (31)$$

$$G_{i1} = \frac{36136,14 \cdot W_{i1}}{100} \quad (32)$$

где  $W_i$  – содержание парциального объема к объему смеси (i-го компонента) в составе потока  $G_1$ , выраженное в % масс.

$g_{i1}$  – мольный расход компонента природного газа на процесс, выраженный в кмоль/ч.

$M_i$  - молярная масса i-го компонента, выраженная в кг/кмоль.

Результаты расчеты потока  $G_1$  сведены в таблицу 11.

Таблица 11 – Рассчитанные данные состава потока  $G_1$  (природный газ на конверсию) на вход печи риформинга

Компонент (формула)	Данные $W_{i1}$ (%)	Данные $M_i$ (г/моль)	Данные $G_{i1}$	Данные $g_{i1}$
CH <sub>4</sub>	89,90	16,04	32486,39	2025,34
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,61	26,03	2027,24	77,88
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,53	44,10	552,88	12,54
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,84	58,12	303,54	5,22
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,44	72,15	159,00	2,20
CO <sub>2</sub>	1,56	44,01	563,72	12,80
H <sub>2</sub>	0,12	2,01	43,36	21,57
ИТОГО:	100	266	36136,14	2157,56

Далее определим количество водяного пара, необходимого для конверсионной смеси, по формуле (33), определяется из расчета соотношения количества пара к природному газу, согласно технологическому регламенту, составляет 3,77:1.

$$g_2 = g_{i1} \cdot 3,77 \quad (33)$$

$$g_2 = 2157,56 \cdot 3,77 = 8134 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_2 = 8134 \cdot 18,01 = 146493,34 \text{ кг/ч}$$

Согласно технологическому регламенту, расход диоксида углерода равен 12000 кг/ч, то есть поток G3 принимаем за 12000 кг/ч, таким образом находим теоретический расход газа на образование конверсии, выход из печи риформинга поток G4 по формуле (34):

$$G_4 = G_1 + G_2 + G_3 \quad (34)$$

Получилось:

$$G_4 = 36136,13 + 146493,34 + 12000 = 194629,47 \text{ кг/ч}$$

Состав потока G4, выход конверсионной смеси после печи риформинга, сведен в таблицу 12.

Таблица 12 – Рассчитанные данные состава потока G4 (конвертированный природный газ) на выходе печи риформинга

Компонент (формула)	Данные $W_{i4}$ (%)	Данные $M_i$ (г/моль)	Данные $G_{i4}$	Данные $g_{i4}$
CH <sub>4</sub>	1,90	16,04	3697,96	230,55
CO	16,70	28,01	32503,12	1160,41
CO <sub>2</sub>	8,69	44,01	16913,30	384,30
H <sub>2</sub>	64,22	2,01	124991,00	62184,58
H <sub>2</sub> O	8,49	18,01	16524,04	917,49
ИТОГО:	100	108	194629,47	64877,33

Расчетом было определено состав газа для конверсии на подачу печи риформинга, поток схемы G1, необходимое количество пара из очищенной воды поток G2, расход газа теоретический по выходу из печи риформинга в составе конверсионной смеси поток G4, поток G3 диоксид углерода, принят из технологического регламента. Материальный баланс процесса сведен в таблицу 13.

Таблица 13 – Материальный баланс процесса риформинга

По входу				По выходу			
Наименование компонента	Содержание (% масс.)	Количество (кг/ч)	кмоль/ч	Наименование компонента	Содержание (% масс.)	Количество (кг/ч)	кмоль/ч
Газ природный	100	36136,14	2157,56	Газ конвертированный	-	-	-
CH <sub>4</sub>	89,90	32486,39	2025,34	CH <sub>4</sub>	1,90	3697,96	230,55
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,61	2027,24	77,88	CO	16,70	32503,12	1160,41
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,53	552,88	12,54	CO <sub>2</sub>	8,69	16913,30	384,30
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,84	303,54	5,22	H <sub>2</sub>	64,22	124991,00	62184,58
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,44	159,00	2,20	H <sub>2</sub> O	8,49	16524,04	917,49
CO <sub>2</sub>	1,56	563,72	12,80	-	-	-	-
H <sub>2</sub>	0,12	43,36	21,57	-	-	-	-
Пар водяной (конверсия)	-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O	100	146493,34	8 138,52	-	-	-	-
Газ углекислый (выхлопные)	-	-	-	-	-	-	-
CO <sub>2</sub>	100	12000	272,72	-	-	-	-
Итого:	-	194629,48	10568,80	Итого:	100	194629,42	64877,33
194629,48 = 194629,42							

Далее будет произведена оценка внедряемых мероприятий.

### **3.4 Оценка внедряемых мероприятий.**

С целью оценки рациональности и возможности реализации технических решений, было составлено краткое техническое задание-требование, составлена технологическая схема и проведен анализ процесса с дополнительной установкой в нее аппарата теплообменного, на основании имеющихся исходных данных, полученных опытно-промышленной эксплуатацией действующего процесса, до модернизации и расчетных данных энергоресурсов вовлекаемых в процесс после модернизации, можно дать объективную оценку предлагаемым техническим решениям.

Для определения целесообразности планируемых мероприятий модернизации осуществлен расчет и конструирование аппарата, в качестве вновь проектируемого аппарата рассматривался кожухотрубчатый теплообменник.

Произведен расчет теплового баланса процесса риформинга с измененными параметрами после оптимизации, с учетом потребления топливного газа на горелки печи риформинга.

Произведен расчет материального баланса химико-технологического процесса, после модернизации.

Результаты расчетов показывают, что в условиях процесса, после модернизации, требуется затратить существенно меньше топливного газа на горелки печи риформинга, при производстве того же количества продукта (метанол товарный маловодный) и того же количества сырья на единицу продукта. Техничко-экономическое обоснование определяет срок окупаемости предложенных мероприятий 18 месяцев.

## Заключение

Получение синтетического метанола хорошо изученный и освоенный промышленностью процесс. Но тем не менее благодаря недавнему тренду развития малотоннажных производств, нацеленных на узкого потребителя, имеет огромный потенциал для совершенствования применяемых технологий.

В представленной работе подтвердилось, что синтез метанола из природного газа является трудоемким и энергозатратным процессом, но так же комплексный анализ процесса позволил выявить явные плюсы интеграции малотоннажных установок синтеза метанола, с целью удовлетворения собственных потребностей месторождений добычи природного газа, непосредственно в объекты подготовки газа, установки комплексной подготовки газа..

Как показывает опыт промышленной эксплуатации, данный вариант производства метанола для собственных нужд из товарного газа, непосредственно на месте его получения, по сути, с целью его же получения, позволяет выстроить цикл рационального природопользования, влияющий положительно в целом на все показатели предприятия.

Предложенные мероприятия в рамках данной работы позволяют снизить расход природного газа, используемого как топливного для печи риформинга, за счет интеграции в процесс конверсии газа побочного процесса транспорта товарного газа, а именно утилизации вторичных ресурсов выхлопных газов газоперекачивающего агрегата, что удовлетворяет цели работы - снижение потребления энергоресурсов для производства метанола на удаленных месторождениях добычи углеводородного сырья, и позволяет выполнить поставленные задачи.

Технико-экономическая оценка показывает фактическую экономию в денежном выражении и определяет сроки окупаемости предложения по модернизации.

## Список используемой литературы и используемых источников

1. Афанасьев С.В., Сергеев С.П., Волков В.А. Современные направления производства и переработки/С.В.Афанасьев, С.П.Сергеев, В.А.Волков// Химическая техника. Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий. 2017.-№11. -С.30 –32.
2. Афанасьев С.В., Трофимов Д.И., Сергеев С.П. Технология переработки газа в метанол/С.В.Афанасьев, Д.И.Трофимов, С.П.Сергеев// Химическая техника. Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий. 2017. -№3.-С.41–43.
3. Баранов Д.А. Процессы и аппараты химической технологии: учебное пособие / Д.А. Баранов. — 3-е изд., стер. — Санкт-Петербург: Лань, 2020.
4. Ветошкин А.Г. Основы инженерной экологии: учебное пособие / А.Г. Ветошкин. — Санкт-Петербург: Лань, 2018. — 332 с.
5. Волков В.Н., Кордон М.Я. и др. Ресурсосберегающая технология малотоннажного производства метанола прямым окислением метана и его гомологов/В.Н.Волков, М.Я. Кордонидр. – Пенза.: ФГБОУВПО «Пензенский государственный университет», 2018. -135с.
6. Гапон В.П., Мирончук П.А., Пушкарев С.И./ Синтез метанола. М. Химия.
7. ГОСТ2222-95. Метанол технический. Технические условия. -Введ. 1995-10-10. -М.: Изд-востандартов, 2000. -16с.
8. Караваев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г./ Технология синтетического метанола. М. Химия.1984.6с.
9. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия. 1973.754с.
10. Кутёпов А.М., Бондарёва Т.И, БеренгартенМ.Г./Общая химическая технология, Москва, "Высшая школа",1990г.

11. Мещеряков Г.В., Коммиссаров Ю.А./ Конверсия природного газа для совместных производств метанол-водород, метанол-аммиак. 2011г. Ст 72-76.

12. Москвичев Ю.А. Теоретические основы химической технологии: учебное пособие / Ю.А. Москвичев, А.К. Григоричев, О.С. Павлов. — 3-е изд., стер. — Санкт-Петербург: Лань, 2018. — 272 с.

13. Основы природопользования и энергоресурс сбережения: учебное пособие / В.В. Денисов, И.А. Денисова, Т.И. Дрововозова, А.П. Москаленко; под редакцией В.В. Денисова. — 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург: Лань, 2019. — 408 с.

14. Расчет и проектирование массообменных аппаратов: учебное пособие / А.Н. Остриков, В.Н. Василенко, О.В. Абрамов, А.В. Логинов. — Санкт-Петербург: Лань, 2018. — 352 с.

15. Розовский А.Я. Механизм и кинетика реакций одноуглеродных молекул на Си-содержащих катализаторах / А.Я. Розовский // Кинетика и катализ. -2003. -Т. 44. -№ 3.-С. 391-411.

16. Смирнов Н.Н. Альбом типовой химической аппаратуры (принципиальные схемы аппаратов): учебное пособие / Н.Н. Смирнов, В.М. Барабаш, К.А. Карпов; под общей редакцией Н.Н. Смирнова. — 4-е изд., стер. — Санкт-Петербург: Лань, 2019. — 84 с.

17. Тупикин Е.И. Общая нефтехимия: учебное пособие / Е.И. Тупикин. — 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург: Лань, 2019. — 320 с.

18. Чариков Ю.В., Шукин В.П., Чариков А.В.Термодинамические основы совершенствования технологии синтеза метанола. Сборник трудов IV Международного экологического конгресса ELPIT-2013. Изд-во ТГУ, 2013. – Т.6.-334 с.

19. Широков Ю.А. Экологическая безопасность на предприятии: учебное пособие / Ю.А. Широков. — 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург: Лань, 2018. — 360 с.

20. Chen, L., Jiang, Q.Z., Song, Z.Z., Posarac, D., 2011. Optimization of Methanol Yield from a Lurgi Reactor. *Chemical Engineering & Technology* 34, 817-822.
21. Cucek, L., Lam, H.L., Klemeš, J.J., Varbanov, P.S., Kravanja, Z., 2010. Synthesis of regional networks for the supply of energy and bioproducts. *Clean Technologies and Environmental Policy* 12, 635-645.
22. Lommerts, B.J., Graaf, G.H., Beenackers, A., 2000. Mathematical modeling of internal mass transport limitations in methanol synthesis. *Chemical Engineering Science* 55, 5589-5598.
23. Manenti, F., Cieri, S., Restelli, M., Lima, N.M.N., Zuniga Linan, L., 2011b. Dynamic Simulation of Lurgitype Reactor for Methanol Synthesis. *Chemical Engineering Transactions* 24, 379-384.
24. Manenti, F., Cieri, S., Restelli, M., Lima, N.M.N., Zuniga Linan, L., Bozzano, G., 2012. Online Feasibility and Effectiveness of a Spatio-temporal Nonlinear Model Predictive Control. The Case of Methanol Synthesis Reactor. *Computer Aided Chemical Engineering* 30, 867-871.
25. Proceeding of the 13-th Nordic Symposium on Catalysis, 5-7 October 2008. Goteborg, Sweden, 2008. - C. 137-138.