Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 4 УДК 544.4; 544.45

СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В МЕТАНОЛ

© В. И. Савченко[1], А. В. Озерский[1,2], И. Г. Фокин[1], А. В. Никитин[1,2], В. С. Арутюнов[1,2,3], И. В. Седов[1,3]

[1] Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1
[2] Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4
[3] Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии,
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 51
E-mail: ilia@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 8 июня 2020 г.
После доработки 14 января 2021 г.
Принята к публикации 3 февраля 2021 г.

Рассмотрены различные варианты организации технологического процесса прямого окисления природного газа в метанол: проточный, с распределенной подачей окислителя по длине реактора, циркуляционный. Для каждого из рассмотренных вариантов организации процесса рассчитан выход метанола, а также параметры, при которых образующийся сдувочный газ можно использовать в качестве топлива. Определена оптимальная кратность рециркуляции в циркуляционном процессе.

Ключевые слова: *природный газ; метан; парциальное окисление; метанол; монооксид углерода; водород*
DOI: 10.31857/S0044461821040113

Одной из важнейших целей газохимии является создание эффективных методов прямого, без промежуточного получения синтез-газа, превращения основного компонента природного газа — метана в востребованные химические продукты [1, 2]. К таким методам относится прямое некаталитическое окисление метана в метанол, протекающее в газовой фазе при повышенных давлениях. Процесс прямого окисления метана протекает при повышенных давлениях от 4 МПа, невысокой начальной концентрации кислорода и температурах 450–550°C в трубчатых реакторах с последующим охлаждением газожидкостной смеси и отделением жидких продуктов, из которых ректификацией выделяют метанол. Технология проста и привлекательна как возможное решение проблемы переработки природного газа небольших месторождений и для обеспечения метанолом-ингибитором гидратообразования удаленных промыслов. Главный недостаток процесса — низкая конверсия метана за проход через реактор и соответственно невысокий выход метанола в расчете на пропущенный природный газ. Этот недостаток в значительной мере сдерживает практическое внедрение процесса.

К настоящему времени предложены различные варианты повышения конверсии метана за проход через реактор, из которых наибольший интерес представляют дробная подача окислителя в несколько секций реакционного аппарата с промежуточным охлаждением смеси между секциями и рециркуляция реакционного газа после выделения их него жидкофазных продуктов. В литературе обсуждались достигаемые при этом технологические показатели процесса, но внимание в основном акцентировалось на выходе метанола в расчете на пропущенный природный газ [3]. В то же время целесообразно сравнить различные варианты технологического оформления процесса и по таким показателям, как потребление дорогостоящего окислителя — кислорода, если процесс проводится с его использованием или использованием обогащенного кислородом воздуха, затраты на рециркуляцию, габа-

риты реакционного аппарата, количество и топливные характеристики сбрасываемого газа. Последний показатель особенно важен при сравнении различных вариантов организации процесса, так как возможность использовать отработанный газ в качестве топлива для энергетических установок промышленного и коммунально-бытового применения может существенно компенсировать затраты на потребляемый природный газ.

Цель работы — сравнение различных вариантов организации процесса прямого окисления метана по выходу метанола и по топливным характеристикам сдувочного газа.

Экспериментальная часть

В связи с тем, что в проточном процессе и в процессе с дробной подачей окислителя конверсия метана остается невысокой, целесообразно оценить возможность получения наряду с метанолом сдувочного газа. При этом получаемый газ должен обладать топливными характеристиками, позволяющими использовать его либо в качестве топлива для газопоршневых двигателей, либо в качестве горючего газа промышленного и коммунально-бытового назначения. В первом случае требования к качеству топливного газа задаются производителями газопоршневых двигателей и могут различаться в зависимости от типа и конструкции двигателя. По данным [4], типовые требования, предъявляемые к топливному газу для газопоршневых двигателей:

— минимальное содержание метана — 70%,
— плотность газа — 0.7–1.2 кг·м$^{-3}$,
— метановое число (МЧ) — не менее 52,
— низшая теплота сгорания ($Q_н$) — 30–36 МДж·м$^{-3}$.

Требования к газам коммунально-бытового назначения определяются ГОСТ 5542–2014.*

Ранее были предложены следующие варианты технологического оформления процесса парциального окисления метана [3]: проточный процесс (рис. 1), проточный процесс с дробной подачей окислителя в несколько точек реактора и промежуточным охлаждением реакционной смеси между секциями реактора (рис. 2), циркуляционный процесс (рис. 3).

Особенности, возможные области практического применения, преимущества и недостатки каждого из представленных выше вариантов в настоящее время известны и описаны в [3]. Например, проточный процесс и проточный процесс с дробной подачей окислителя наиболее просты с технологической точки зрения, но не способны обеспечить конверсию природного газа выше 10%.

Возможность организации циркуляционного процесса и экономически целесообразный коэффициент рециркуляции определяются в первую очередь соотношением цен кислорода и природного газа для выбранных условий производства метанола. Необходимо также оценивать, при каких условиях снижение удельных затрат на природный газ компенсирует, помимо стоимости кислорода, повышение капитальных и энергетических затрат на организацию циркуляции и производства кислорода.

Целесообразно сравнить различные варианты организации процесса по таким технологическим показателям, как удельный расход природного газа и кислорода на единицу получаемого метанола, кратность циркуляции, габариты реактора, объем, состав и энергетические показатели сдувочного газа (метановое число, низшая теплота сгорания).

Удобным инструментом определения характеристик процесса при различных режимах и вариантах его технологического оформления является моделирование. Кинетическое моделирование процесса проводили для условий адиабатического реактора идеального вытеснения с начальной температурой в реакторе 480°С. Площадь внутреннего сечения реактора была принята равной 100 см^2, потери тепла через стенки реактора — 200 Дж·см$^{-1}$·с$^{-1}$. Расчеты проводили на основе пакета программ Chemical Workbench, модель адиабатического реактора идеального вытеснения Plug flow reactor (Subtype: Q).** Использовали кинетическую модель, предложенную в работах [5, 6], поскольку в [7] было показано ее удовлетворительное соответствие экспериментальным результатам. В расчетах не учитывали образование и выход таких второстепенных продуктов процесса, как этанол, ацетальдегид, карбоновые кислоты, суммарный выход которых не превышает 1% от общего выхода продуктов и не влияет на оценку эффективности различных вариантов процесса. Низшую теплоту сгорания (это технический термин, есть еще высшая) рассчитывали по ГОСТ 31369–2008.*** Расчеты метанового числа были проведены с использованием online калькулятора Wartsila Calculator.****

* ГОСТ 5542–2014. Газы горючие природные промышленного и коммунально-бытового назначения.

** Chemical WorkBench 4.1. Kintech Lab Ltd. http://www.kintechlab.com

*** ГОСТ 31369–2008. Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава.

**** https://www.wartsila.com/marine/build/gas-solutions/methane-number-calculator

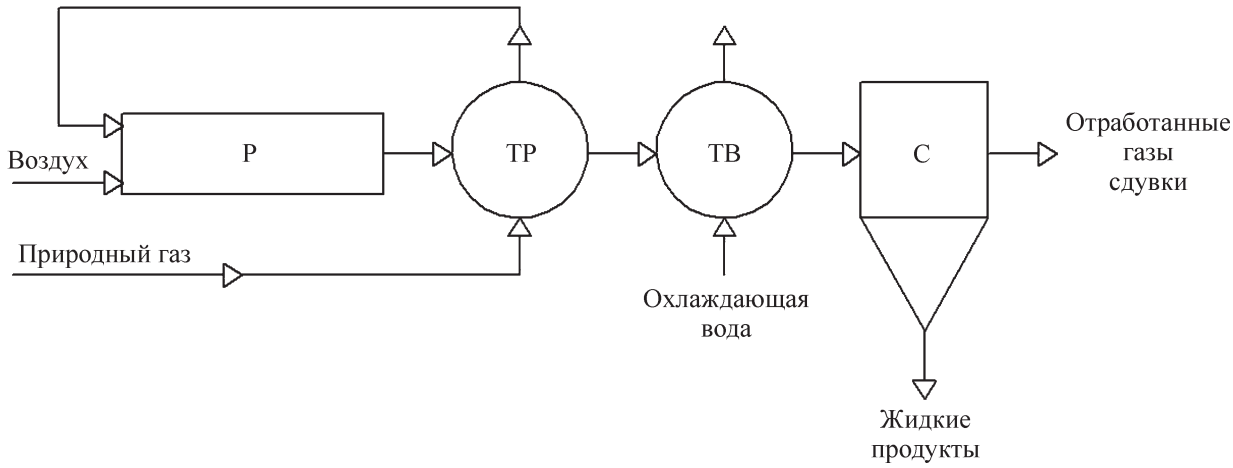

Рис. 1. Проточный процесс.
Р — реактор, ТР — рекуперативный теплообменник, ТВ — водяной теплообменник, С — сепаратор.

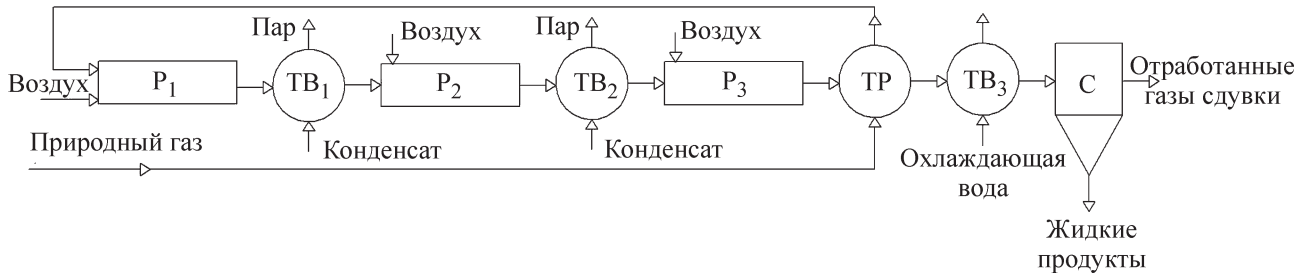

Рис. 2. Проточный процесс с дробной подачей окислителя в несколько точек реактора.
P_n — реакторы, ТР — рекуперативный теплообменник, $ТВ_n$ — водяной теплообменник, С — сепаратор.

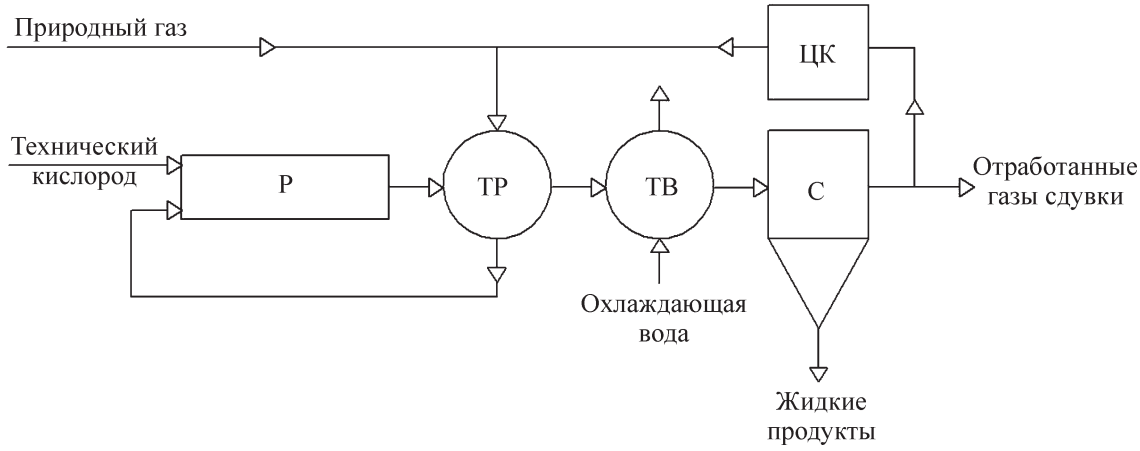

Рис. 3. Циркуляционный процесс.
Р — реактор, ТР — рекуперативный теплообменник, ТВ — водяной теплообменник, С — сепаратор, ЦК — циркуляционный компрессор.

Рассматривались варианты окисления природного газа атмосферным воздухом, воздухом, обогащенным кислородом до 50%, и техническим кислородом (концентрация кислорода 95%). Расчетные характеристики отнесены к производительности реактора 1 т·ч$^{-1}$. Все расчеты проведены для давления P = 6 МПа, соответствующего давлению в магистральных газопроводах. Согласно экспериментальным результатам, при более низком давлении выход метанола резко падает, а незначительное повышение выхода метанола при дальнейшем повышении давления не оправдывает затраты на дополнительное компримирование.

Обсуждение результатов

Результаты моделирования представлены в табл. 1–3. В табл. 1 приведено сравнение технологических показателей проточного процесса с различной подачей воздуха и соответственно различной концентрацией кислорода на входе в реактор.

Двукратное увеличение концентрации кислорода в исходной метан-воздушной смеси (от 2 до 4%) повышает удельный выход метанола всего в ~1.3 раза, что связано с большим тепловыделением, ростом температуры процесса и увеличением конверсии метана в CO, CO_2, C_2H_6 (табл. 1). При $[O_2]_0$ = 4.1% отходящий газ содержит более 17% азота, имеет $Q_н$ ниже 30 МДж·м$^{-3}$ и не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к топливному газу. Поэтому процесс целесообразно проводить при концентрации кислорода в интервале $[O_2]_0$ = 2.0–2.8%. В этом интервале начальных концентраций кислорода удельный расход природного газа составляет от 62.7 до 72.3 тыс. нм^3·ч$^{-1}$ на 1 т метанола. Сбрасываемый после выделения жидких продуктов газ в количестве 77.8–69.4 тыс. нм^3·ч$^{-1}$ на 1 т метанола содержит более 84% метана и имеет высокие значения топливных характеристик: МЧ > 97 и $Q_н$ = 30.7–31.9 МДж·м$^{-3}$.

Если реактор изготовлен с использованием трубы из нержавеющей стали 10Х17Н13М2Т внутренним диаметром 400 мм согласно ГОСТ 9940–81,* длина его рабочей части составит соответственно 6.0 или 6.6 м. При начальной концентрации кислорода в метан-воздушной смеси около 2% сдуваемый газ имеет высшее число Воббе 45.7 МДж·м$^{-3}$ и удовлетворяет требованиям ГОСТ 5542–2014.

Как уже отмечалось [3], такой процесс может быть реализован на малогабаритных установках, обеспечивающих собственные потребности газодобывающих предприятий в метаноле-ингибиторе гидратообразования, а также в составе энергохимического комплекса, сочетающего получение метанола и производство электроэнергии из отходящих газов.

Дробная подача окислителя последовательно в несколько точек реактора с промежуточным охлаждением реакционной смеси между секциями реактора до температуры начала окисления (в расчетах — 480°C) и без промежуточного выделения метанола позволяет увеличить удельный выход метанола и селективность процесса (табл. 2). Но производительность каждой последующей секции снижается примерно вдвое. Существенно увеличиваются длина и объем рабочей части реактора. При начальной концентрации кислорода на входе в каждую секцию реактора $[O_2]_0$ = 2% уже при двухсекционной подаче получаемый сдувочный газ имеет $Q_н$ < 30 МДж·м$^{-3}$ и не удовлетворяет требованиям к топливному газу. Чтобы получить в двухсекционном аппарате $Q_н \geq$ 30 МДж·м$^{-3}$, необходимо снизить начальную концентрацию кислорода до 1.7%. Содержание азота при этом 14.3%, что существенно выше 7%, требуемых по ГОСТ 5542–2014. Поэтому дробная подача воздуха в три точки нецелесообразна из-за низких энергетических характеристик сдувочного газа. Подача воздуха в две точки позволяет снизить удельный расход природного газа в ~1.5 раза по сравнению с односекционным проточным аппаратом, но суммарная длина реактора увеличивается в 1.34 раза.

Особенностью процесса с дробной подачей окислителя является возможность получения дополнительного объема пара высокого давления за счет охлаждения газа между секциями. В односекционном и циркуляционном вариантах процесса первичное охлаждение выходящего из реактора газа производится в рекуперативном теплообменнике поступающим на окисление исходным холодным газом. Лишь после этого газ поступает в парогенератор и водяной холодильник для конденсации жидких продуктов.

Если в качестве окислителя вместо воздуха использовать технический кислород (в расчетах $[O_2]$ = 95%, $[N_2]$ = 5%), то при переходе к многосекционному варианту при снижении расхода природного газа одновременно возрастает расход кислорода. Сдувочный газ при этом отвечает требованиям, предъявляемым к топливному газу для газопоршневых двигателей, а также к горючим газам промышленного и бытового назначения. Промышленная реализация (внедрение) такого варианта требует серьезного экономического анализа, так как снижение удельного расхода природного газа практически пропорционально увеличению удельного расхода дорогостоящего кислорода, и целесообразность его использования будет определяться затратами на получение кислорода. Кроме того, необходимы дополнительные теплообменники и смесители газа с кислородом.

Более очевидна целесообразность использования технического кислорода в варианте с рециркуляцией газовой смеси после выделения жидкофазных продуктов. Рециркуляция при использовании в качестве окислителя воздуха не имеет смысла, так как из-за большой концентрации азота в сдувочном газе уже в проточном процессе $Q_н$ < 30 МДж·м$^{-3}$ (табл. 1). Поэтому для процессов с рециркуляцией отработанного газа необходимо использовать в качестве окислителя или высокообогащенный кислородом воздух, или

* ГОСТ 9940–81. Трубы бесшовные горячедеформированные из коррозионно-стойкой стали.

Таблица 1

Технологические характеристики проточного процесса с различной начальной концентрацией кислорода

Выход метанола, кг/1000 м^3 газа	Расход газа, нм^3·т$^{-1}$ метанола	Расход кислорода, нм^3·т$^{-1}$ метанола (в воздухе)	Состав получаемой газовой смеси, об%						Расход сдувочного газа, нм^3·т$^{-1}$ метанола	Объем реактора, м^3 (D·L), м·м	Метановое число	Низшая теплота сгорания, МДж·м$^{-3}$
			CH_4	H_2	CO	CO_2	C_2H_6	N_2				
Окисление воздухом												
$[O_2]_0$ = 4.1 об%												
17.7	56527	13730	77.87	1.54	0.26	0.32	0.32	17.79	66381	0.70 (0.4·5.7)	98	28.6
$[O_2]_0$ = 2.8 об%												
16.0	62658	9530	84.73	0.95	1.41	0.14	0.17	12.58	72140	0.72 (0.4·6.0)	101	30.7
$[O_2]_0$ = 2.0 об%												
13.8	72299	7808	88.31	0.7	1.03	0.09	0.11	9.76	77851	0.80 (0.4·6.6)	101	31.9
$[O_2]_0$ = 1.3 об%												
10.8	92751	6261	91.8	0.49	0.62	0.04	0.06	7.0	97176	1.0 (0.4·8.0)	102	33.0
Окисление техническим кислородом ($[O_2]$ = 95%)												
$[O_2]_0$ = 4.1 об%												
17.0	59030	2656	93.48	1.57	2.14	0.24	0.33	2.23	58238	0.57 (0.4·4.4)	97	34.2
$[O_2]_0$ = 2.8 об%												
15.3	65353	1960	95.13	0.99	1.40	0.13	0.18	2.16	64711	0.62 (0.45·4.7)	98	34.5
$[O_2]_0$ = 2.0 об%												
13.4	74753	1648	95.93	0.73	1.03	0.08	0.11	2.12	74183	0.71 (0.45·5.4)	99	34.6

Примечание. Начальная концентрация кислорода в газовой смеси варьировалась в рекомендованных для такого процесса пределах до 5%.

Таблица 2

Технологические характеристики процесса с дробной подачей окислителя

Количество секций	Выход метанола, кг/1000 м^3 газа	Расход газа, нм^3·т$^{-1}$ метанола	Расход воздуха, нм^3·т$^{-1}$ метанола	Состав получаемой газовой смеси, об%						Расход сдувочного газа, нм^3·т$^{-1}$ метанола	Объем реактора, м^3 м^3 (D·L), м·м	Метановое число	Низшая теплота сгорания, МДж·м$^{-3}$
				CH_4	H_2	CO	CO_2	C_2H_6	N_2				
Окисление атмосферным воздухом													
Последовательная подача воздуха в одну, две или три секции реактора с промежуточным охлаждением реакционной смеси после каждой секции до 480°С. Концентрация кислорода (в составе воздуха) на входе в первую секцию $[O_2]_0$ = 2.0 об%. Объем подачи воздуха во все секции одинаков													
Одна	13.8	72299	7808	88.31	0.70	1.03	0.09	0.11	9.76	77851	0.8 (0.4·6.6)	101	31.9
Две	20.1	49790	10755	79.84	1.34	1.91	0.33	0.23	16.35	57627	0.55 + 0.55 (две по 0.4·4.5)	99	29.1
Три	23.2	43153	13981	72.61	1.83	2.59	0.64	0.32	22.00	53509	0.48 + 0.48 +0.48 (три по 0.4·4.0)	96	26.8
Последовательная подача воздуха в одну или две секции реактора с промежуточным охлаждением реакционной смеси после первой секции до 480°С. Концентрация кислорода (в составе воздуха) на входе в первую секцию $[O_2]_0$ = 1.7 об%. Объем подачи воздуха в обе секции одинаков													
Одна	12.6	79254	7133	89.83	0.61	0.87	0.07	0.09	8.55	84316	0.86 (0.4·7.1)	101	32.4
Две	18.8	53165	9570	82.6	1.03	1.61	0.27	0.15	14.27	60135	0.58 + 0.58 (две по 0.4·4.75)	101	30.0
Окисление техническим кислородом ($[O_2]$ = 95%)													
Последовательная подача технического кислорода в одну, две или три секции реактора с промежуточным охлаждением реакционной смеси после каждой секции до 480°С. Концентрация кислорода в газовой смеси на входе в каждую секцию $[O_2]_0$ = 2.0 об%													
Одна	13.4	74753	1648	95.93	0.73	1.03	0.08	0.11	2.12	74183	0.76 (0.4·6.3)	99	34.6
Две	19.8	50543	2229	93.64	1.48	2.05	0.35	0.26	2.23	50023	0.52 + 0.52 (две по 0.4·4.3)	97	34.1
Три	23.1	43320	2866	91.35	2.21	2.99	0.73	0.40	2.33	42805	0.45 + 0.45 + 0.45 (три по 0.4·3.7)	96	33.6

Таблица 3

Технологические характеристики циркуляционного процесса

Кратность циркуляции	Выход метанола, кг/1000 м^3 газа	Расход газа, нм^3·т$^{-1}$ метанола	Расход кислорода, нм^3·т$^{-1}$ метанола	Состав получаемой газовой смеси, об%						Расход сдувочного газа (циркулирующего) газа, нм^3·т$^{-1}$ метанола	Объем реактора, м^3 (D·L), м·м	Метановое число	Низшая теплота сгорания, МДж·м$^{-3}$
				CH_4	H_2	CO	CO_2	C_2H_6	N_2				
Окисление техническим кислородом ([O_2] = 95%)													
Концентрация кислорода в газовой смеси $[O_2]_0$ = 3.3 об%													
Без циркуляции	17	59030	2656	93.48	1.57	2.14	0.24	0.33	2.23	58238	0.70 (0.4·5.7)	97	34.2
8:1	94	10659	3224	76.26	4.5	4.2	9.37	1.92	3.7	— 10053 (80424)	0.94 (0.4·7.7)	93	29.6
Концентрация кислорода в газовой смеси $[O_2]_0$ = 2.3 об%													
Без циркуляции	15.3	65353	1960	95.13	0.99	1.40	0.13	0.18	2.16	64711	0.72 (0.4·6.0)	98	34.5
12:1	122	8180	2414	78.34	3.67	3.31	9.47	1.45	3.77	— 7681 (92172)	1.03 (0.4·8.4)	94	29.9
Концентрация кислорода в газовой смеси $[O_2]_0$ = 2.0 об%													
Без циркуляции	14.4	69263	1803	95.54	0.86	1.21	0.11	0.14	2.14	68559	0.71 (0.4·5.8)	99	34.6
13:1	125.8	7951	2222	79.63	3.45	3.07	8.9	1.28	3.68	7479 (97227)	1.07 (0.4·8.8)	95	30.2
Концентрация кислорода в газовой смеси $[O_2]_0$ = 1.7 об%													
Без циркуляции	13.4	74753	1648	95.93	0.73	1.03	0.08	0.11	2.12	74183	0.80 (0.4·6.6)	99	34.6
15:1	133.2	7506	2043	80.41	3.24	2.82	8.73	1.13	3.67	— 7161 (107415)	1.17 (0.4·9.6)	96	30.3
Окисление обогащенным воздухом (концентрация кислорода в окислителе $[O_2]_0$ = 50 об%)													
Концентрация кислорода в газовой смеси $[O_2]_0$ = 2.4 об%													
Без циркуляции	15.5	64672	3799	88.88	0.95	1.36	0.13	0.17	4.64	65822	0.69 (0.4·5.6)	99	33.5
3:1	49.3	20269	4292	80.88	2.27	2.53	2.12	0.53	11.67	22227 (91242)	1.16 (0.4·9.5)	95	30.0

технический кислород. При этом увеличение выхода метанола и снижение удельного расхода природного газа повлечет за собой рост капитальных затрат и энергии на рециркуляцию газов и производство кислорода.

В качестве критерия оптимальной кратности циркуляции выбраны характеристики сдувочного газа, их соответствие требованиям к топливным газам для газопоршневых двигателей, прежде всего в отношении величины $Q_н \geq 30$ МДж·м$^{-3}$.

Расчеты показывают, что определяющее значение для выбора кратности циркуляции имеет начальная концентрация кислорода в газовой смеси. Если принять ее равной 3.3%, то возможная кратность циркуляции с получением сдувки с $Q_н \geq 30$ МДж·м$^{-3}$ составляет около 8, тогда как при начальной концентрации кислорода 2.3, 2.0 и 1.7% — соответственно 12, 13 и 15. При оптимальной начальной концентрации кислорода и кратности циркуляции это позволяет повысить удельный выход метанола до 122–133 кг/1000 м^3 исходного природного газа, что почти в 7.5 раза превышает удельный выход метанола в проточном процессе.

Варианты с начальной концентрацией кислорода 2.3, 2.0 и 1.7% по основным показателям мало отличаются друг от друга: выход метанола на 1000 м^3 в первом случае ниже на 10%, чем в третьем, но на 14-16% больше объем циркулирующего газа. Более существенно то, что процесс с концентрацией кислорода 2.0–1.7% приводит к снижению расхода кислорода на 10–20%, а безопасность процесса в этом случае выше. Длина реактора при этом составляет 8.8–9.6 м.

Распределение концентрации компонентов и температурный профиль по длине реактора для циркуляционного процесса при кратности циркуляции 13:1 и начальной концентрация кислорода в смеси 2.0% представлены на рис. 4. Участок от 0 до ~5 м соответствует периоду индукции разветвленно-цепного процесса окисления. Интенсивная конверсия кислорода протекает на участке 5–8 м, после чего процесс окисления завершается, а концентрации основных продуктов и температура стабилизируются. Концентрации метанола и формальдегида достигают максимального значения в области полной конверсии кислорода.

Расчеты показывают, что для получения сдувочного газа с $Q_н \geq 31.8$ МДж·м$^{-3}$ и содержанием CO_2 менее 2.5%, удовлетворяющего требованиям ГОСТ 5542–2014, при начальной концентрации кислорода в газовой смеси на уровне 2% кратность циркуляции должна быть снижена примерно до 4:1. При этом удельный расход природного газа возрастает в 2.3 раза по сравнению с кратностью циркуляции 15:1 при небольшом снижении расхода кислорода и уменьшении габаритов реактора.

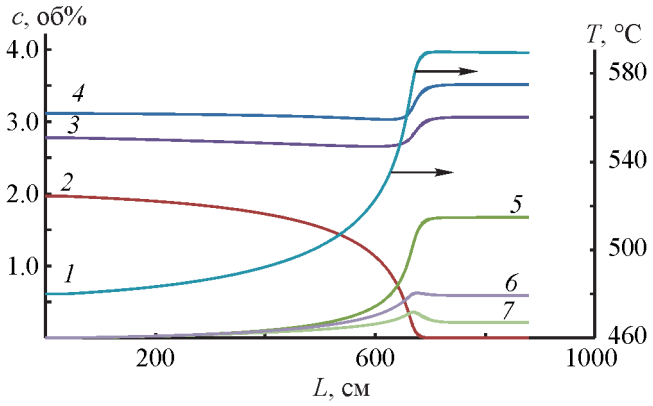

Рис. 4. Профили концентрации компонентов реакции и температуры в реакторе при кратности циркуляции 13:1 и начальной концентрации кислорода в смеси 2%. *1* — профиль температуры; *2* — O_2, *3* — CO, *4* — H_2, *5* — H_2O, *6* — CH_3OH, *7* — CH_2O.

Если в качестве окислителя использовать воздух, обогащенный кислородом до 50%, который может быть получен по технологии мембранного разделения, возможная кратность циркуляции составит 3:1, а выход метанола — около 50 кг/1000 м^3 природного газа. Габариты реактора будут сравнимы с вариантом окисления техническим кислородом при 2% и кратности циркуляции 15:1.

Выводы

Наиболее простой в технологическом отношении проточный процесс, в котором в качестве окислителя используется атмосферный воздух, позволяет получать метанол с удельным выходом до 16 кг/1000·м^3 природного газа. Сдувочный газ при этом отвечает всем требованиям, предъявляемым к топливному газу для газопоршневых двигателей, а также к горючим газам промышленного и бытового назначения. Однако такой процесс требует переработки больших объемов природного газа, более 60 000 нм^3·т$^{-1}$ метанола. Он целесообразен для реализации на установках, обеспечивающих собственные потребности газодобывающих предприятий в метаноле-ингибиторе гидратообразования с последующим сбросом отработанного газа в общий поток добываемого газа, а также в составе энергохимического комплекса, сочетающего получение метанола с производством электроэнергии из отходящего газа.

Процесс с дробной подачей окислителя в несколько точек реактора и промежуточным охлаждением реакционной смеси между его секциями позволяет увеличить удельный выход метанола. Но при этом сдувочный газ удовлетворяет только требованиям к топливу для газопоршневых двигателей. Процесс с

более чем двумя точками подачи окислителя нецелесообразен из-за дальнейшего окисления уже образовавшегося метанола.

Рециркуляция газа позволяет увеличить удельный выход метанола до 120–130 кг/1000·м^3 подаваемого природного газа. По сравнению с проточным процессом окисления воздухом циркуляционный процесс окисления техническим кислородом с начальной концентрацией 2% и кратностью циркуляции 13:1 позволяет в 9 раз снизить удельный расход природного газа и более чем в 10 раз снизить объем сдувочного газа. Но это требует производства более 2200 м^3·т$^{-1}$ кислорода, дополнительных энергетических затрат на рециркуляцию ~100 000 м^3·т$^{-1}$ газа и увеличения габаритов реактора. Получаемый в процессе с рециркуляцией сдувочный газ содержит больше негорючих компонентов и имеет более низкое значение $Q_н$ ~ 30 МДж·м$^{-3}$. Для получения сдувочного газа, отвечающего требованиям, предъявляемым к горючим газам промышленного и бытового назначения, кратность циркуляции необходимо ограничить величиной 4. Метановое число сдувочного газа для всех представленных выше вариантов технологического процесса достаточно высокое и составляет 98 ± 4.

Поскольку снижение удельного расхода природного газа в циркуляционном процессе требует дополнительных капитальных и энергетических затрат на получение кислорода или обогащение воздуха и рециркуляцию отработанного газа, целесообразность организации такого процесса определяется его экономическим эффектом.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук. Темы 0089-2019-0018 (ИПХФ РАН) (номер госрегистрации АААА-А19-119022690098-3) и № 47.16 «Химические аспекты энергетики; моделирование процессов окисления и горения (ФИЦ ХФ РАН) (номер госрегистрации АААА-А20-120020590084-9).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В. И. Савченко — постановка задач исследования, написание текста статьи, анализ результатов исследования; А. В. Озерский — кинетическое моделирование химического процесса в программном пакете Chemical Workbench, обработка и анализ результатов расчета; И. Г. Фокин — кинетическое моделирование химического процесса в программном пакете Chemical Workbench, обработка и анализ результатов расчета; А. В. Никитин — разработка алгоритма и программы кинетического расчета в циркуляционном процессе, проведение расчетов, выполнение чертежей (рисунков) технологических схем; В. С. Арутюнов — написание текста статьи, анализ результатов исследования; И. В. Седов — литературный обзор по теме исследования, отбор адекватных кинетических моделей.

Информация об авторах

Савченко Валерий Иванович, д.х.н., проф.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9823-6844
Озерский Алексей Валериевич,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6765-1401
Фокин Илья Геннадьевич, к.т.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3652-2575
Никитин Алексей Витальевич, к.х.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8236-3854
Арутюнов Владимир Сергеевич, д.х.н., проф.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0339-0297
Седов Игорь Владимирович, к.х.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9648-4895

Список литературы

[1] *Zakaria Z., Kamarudin S. K.* Direct conversion technologies of methane to methanol: An overview // Renewable Sustainable Energy Rev. 2016. V. 65. P. 250–261. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.082

[2] *Han B., Yang Y., Xu Y., Etim U. J., Qiao K., Xu B., Yan Z.* A review of the direct oxidation of methane to methanol // Chin. J. Catal. 2016. V. 37. N 8. P. 1206–1215. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61097-X

[3] *Арутюнов В. С.* Окислительная конверсия природного газа. М.: Красанд, 2011. С. 252–275.

[4] *Иванов С. С., Тарасов М. Ю.* Требования к подготовке растворенного газа для питания газопоршневых двигателей // Нефт. хоз-во. 2011. № 1. С. 102–105.

[5] *Веденеев В. И., Гольденберг М. Я., Горбань Н. И., Тейтельбойм М. А.* Количественная модель окисления метана при высоких давлениях. I. Описание модели // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 1. С. 7–14.

[6] *Арутюнов В. С., Басевич В. Я., Веденеев В. И., Романович Л. Б.* Кинетическое моделирование прямого газофазного окисления метана в метанол при высоком давлении // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 1. С. 20–27.

[7] *Беляев А. А., Никитин А. В., Токталиев П. Д., Власов П. А., Дмитрук А. С., Арутюнов А. В., Арутюнов В. С.* Анализ литературных моделей окисления метана в области умеренных температур // Горение и взрыв. 2018. Т. 11. № 1. С. 19–26.