

## СОВМЕСТНЫЕ ПРОИЗВОДСТВА В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Г.В. Мещеряков, заведующий кафедрой,

\*Ю.А. Комиссаров, заведующий кафедрой

кафедра Процессы и аппараты химической технологии

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета  
имени Д.И. Менделеева.

\*кафедра Электротехники и электроники

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

e-mail: marinanirhtu2009@rambler.ru

**В** работе проведена оценка основных источников углеводородного сырья. Перечислены основные производства химической промышленности, использующие в качестве сырья синтез-газ, полученный конверсией природного газа. Показаны производства, которые можно объединить в совместные технологические схемы. Предложена классификация совместных производств химической промышленности.

*In work the estimation of the basic sources of hydrocarbonaceous raw materials is made. The basic productions of the chemical industry using as raw materials synthesis gas, received by natural gas conversion are listed. Productions which can be aggregated in joint flow diagrammes are shown. Classification of co-productions of the chemical industry is offered.*

**Ключевые слова:** химическая промышленность, природный газ, синтез-газ, метанол, аммиак, водород, уксусный ангидрид, конверсия, совместные производства.

**Key words:** chemical industry, natural gas, synthesis gas, methanol, ammonia, hydrogen, acetic anhydride, conversion, co-productions.

Последнее столетие ознаменовалось бурным ростом промышленности, транспорта, энергетики, что привело к резкому повышению уровня жизни. Все это было достигнуто благодаря использованию нефти, которая остается до последнего времени основным источником сырья для получения топлив и продуктов основного органического синтеза. Однако в настоящий момент перед человечеством встала проблема ограниченности природных запасов нефти, что требует пересмотра сырьевой базы. Оценка основных природных источников углеводородного сырья показывает, что человечество может существовать в течение многих столетий за счет разработок других полезных ископаемых [1] (табл. 1).

Таблица 1. Запасы углеводородного сырья.

Природные ресурсы	Объем в нефтяном эквиваленте, млрд. баррелей	Срок исчерпания, годы
Битумные пески	1500	40
Нефть	2000	50
Горючие сланцы	2500	65
Природный газ	3000	75
Уголь	53000	1300

Наиболее перспективным с точки зрения существующих технологий переработки и сохранения окружающей среды является использование природного газа.

С другой стороны, многие экономически

развитые страны не имеют собственных запасов нефти и газа, а в условиях постоянного роста цен на энергоносители они уделяют большое внимание разработкам технологий получения альтернативных источников энергии [2].

Одним из наиболее перспективных источников в настоящее время является использование в качестве топлива водорода [3]. Структура мирового производства водорода приведена в табл. 2.

Таблица 2. Структура мирового производства водорода.

Источник	Водород, %
Уголь	4
Электролиз	4
Нефть	7
Природный газ	85

Химическая промышленность играет важную роль в переработке природного газа в синтетическое жидкое топливо (СЖТ) и водород. При реализации этих проектов количество природного газа, перерабатываемого в химической промышленности, резко возрастет.

Сейчас природный газ используется в химической промышленности для производства водорода, аммиака, метанола, синтеза высших спиртов и т.д. Продукты химического синтеза приведены в порядке убывания используемого количества природного газа, причем на производство первых четырех продуктов расходуется до 90 % потребляемого в химической промышленности природного газа. С учетом разрабатываемых технологий синтеза СЖТ и водорода резко возрастает количество природ-

ного газа, потребляемого на производство водорода и СЖТ. К основным СЖТ можно отнести метанол, высшие спирты и синтетическую дизельную фракцию.

Все производства химической промышленности можно разбить на две группы. К первой относятся производства, использующие из синтез-газа только водород. Это собственно производства водорода и производства аммиака. Ко второй группе относятся производства, использующие оксиды углерода и водород в различных соотношениях. Соотношения оксида углерода и водорода, используемые в различных производствах второй группы приведены в табл. 3.

Синтез-газ, получаемый в наиболее широко используемых конверсиях природного газа, к которым относятся: паровая, парокислородная, паровоздушная и двухступенчатые конверсии, состоящие из паровой и парокислородной или паровоздушно-кислородной, имеет соотношение оксида углерода и водорода более трех [4]. Соотношения  $\text{CO}:\text{H}_2$  и  $(\text{CO}+\text{CO}_2):\text{H}_2$  для различных конверсий приведены в таблице 4.

Таблица 3. Соотношения оксида углерода и водорода, используемые в производствах второй группы.

Производства	Соотношения $\text{CO}:\text{H}_2$
Синтез метанола	2:1
Синтез высших спиртов	2:1
Синтез Фишера-Тропша	2:1
Уксусный ангидрид	$\alpha:1$ , где $1 < \alpha < 2$
Ацетальдегид	$\alpha:1$ , где $1 < \alpha < 2$
Этиленгликоль	1:1
Винилацетат	1:1
Уксусная кислота	

Таблица 4. Соотношения  $\text{CO}:\text{H}_2$  и  $(\text{CO}+\text{CO}_2):\text{H}_2$  для различных конверсий.

Типы конверсии	Соотношение $\text{CO}:\text{H}_2$	Соотношения $(\text{CO}+\text{CO}_2):\text{H}_2$
Паровая	4÷8.7	3.2÷3.6
Парокислородная	3÷3.7	2÷2.2
Паровоздушно-кислородная	2.9÷3.5	2÷2.1
Паровая + парокислородная	4.3	2.8
Паровая + паровоздушно-кислородная	4.2	2.7

Таким образом, производства второй группы не могут полностью использовать водород синтез-газа.

В настоящее время применяются два технологических решения. Первое состоит в искусственном снижении соотношения  $\text{CO}:\text{H}_2$  до необходимого значения за счет добавки к синтез-газу  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  из внешних источников. Второй

– использование отходящих газов, содержащих большое количество не прореагировавшего водорода на технологические нужды. Например, отходящие газы производства метанола в ряде технологических схем, использующих в качестве топливного газа в отделении паровой конверсии природный газ. Одним из перспективных направлений является использование не прореагировавшего водорода в качестве сырья в других производствах.

В условиях ограниченности природных ресурсов неполное использование продуктов, получаемых в процессе конверсии природного газа, является расточительством. Кроме этого, часть газов, а именно  $\text{CO}_2$ , являющийся отходом производств водорода и аммиака, производится в количестве во много раз превышающем потребности промышленности. В связи с этим большая часть произведенного диоксида углерода выбрасывается в атмосферу. Диоксид углерода относится по международной классификации к парниковым газам. Выбросы его в атмосферу ограничены международным соглашением по охране окружающей среды, получившим название «Киотский протокол» [5]. Создание химических технологий по комплексной переработке природного газа позволяет частично решить задачи, связанные с ограниченностью природных ресурсов (природного газа) и загрязнения окружающей среды. Основной задачей комплексной переработки сырья является снижение до минимума отходов.

Наиболее простой и более часто применяемый способ комплексной переработки – это последовательная переработка. Сырье поступает на первое производство, отходы первого производства в качестве источника сырья подаются на второе и т.д. Примером такой технологии могут служить производства ацетилена и метанола. Отходящие газы производства ацетилена используются в качестве синтез-газа для производства метанола. Достоинством этого способа является возможность использования хорошо отработанных технологий отдельных продуктов практически без изменений, это резко снижает затраты на проектирование. К недостаткам можно отнести большие капитальные затраты, затраты трудовых ресурсов на обслуживание и энергетические затраты, связанные с функционированием нескольких производств.

Повысить экономические показатели можно за счет разработки технологических схем, позволяющих получать одновременно несколько продуктов.

Приведенный выше анализ химических производств первой и второй групп показал, что для комплексной переработки природного газа необходима разработка технологий, объединяющих получение продуктов производств первой и второй групп. Например, метанол - водород,

метанол - аммиак, высшие спирты - водород, высшие спирты - аммиак, синтез Фишера-Тропша - водород, синтез Фишера-Тропша – аммиак и т.д.

Производства первой группы используют 81% производимого синтез-газа. Из 19%, входящих на вторую группу, 12.7% перерабатывается на производствах метанола.

При условии развития водородной энергетики резко возрастает выпуск водорода и метанола, как жидкого носителя водорода. При развитии использования синтетических жидких топлив возрастут мощности по производству метанола, высших спиртов, синтетического дизельного топлива (синтез Фишера-Тропша). Все это приводит к необходимости строительства больших мощностей по производству перечисленных продуктов химического синтеза.

С учетом изложенного выше экономически целесообразно строительство совместных производств.

Термин «совместное производство» используется достаточно часто при описании химической технологии. Однако производства, которые называются совместными, сильно отличаются друг от друга. В одних получают один продукт, являющийся смесью химических соединений, в других получают несколько продуктов [6]. В одних для получения каждого продукта используются все аппараты технологической схемы, в других только часть аппаратов задействована в общем процессе производства.

В связи с этим предлагается следующая классификация химических совместных производств.

По количеству выпускаемых продуктов совместные производства делятся на одноассортиментные и многоассортиментные или совмещенные производства.

Одноассортиментное совместное производство – это производство, выходом которого является один продукт, состоящий из двух и более химических соединений. Примером такого производства могут служить производства высших спиртов, синтез Фишера-Тропша и т.д.

Многоассортиментное совместное производство – это производство, выходом которого являются два и более продуктов. Примером такого производства может служить производство аммиака [7], водорода [8] (рис. 1) и т.д. Продуктами этих производств являются аммиак и диоксид углерода (рис. 1 а, б), водород и диоксид углерода (рис. 1 в).

Совмещенные или многоассортиментные производства по количеству оборудования, используемого при получении каждого продукта, делятся на полностью совмещенные и частично совмещенные.

Полностью совмещенные производства – это

производства, в которых для получения каждого продукта используется все оборудование.

Примером может служить производство водорода, которое состоит из отделения сероочистки, отделения конверсии природного газа, конверсии СО и абсорбера СО<sub>2</sub>, где происходит отделение СО<sub>2</sub> от технического водорода. Частично совмещенное производство – это производство, в котором для получения одного или нескольких продуктов используется дополнительное оборудование. Пример – производство аммиака. Продуктами являются СО<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>. Общие стадии: компрессия, сероочистка, конверсия природного газа, конверсия СО, удаление СО<sub>2</sub>. Для производства аммиака дополнительно используется удаление остатков СО и СО<sub>2</sub>, компрессия до 30 МПа, синтез аммиака.

Частично совмещенные производства по расположению отделений синтеза основных продуктов относительно друг друга делятся на параллельные и последовательные.

Параллельные частично совмещенные производства – это производства, в которых совместными являются отделения подготовки сырья. После этих отделений сырьё разделяется на потоки, каждый из которых направляется в отделение синтеза основных продуктов. Примером может служить совместное производство метанола и аммиака [9] (рис. 2).

Природный газ проходит стадии компрессии, сероочистки, конверсии, а затем разделяется на два потока. Один направляется на производство аммиака. Он проходит стадии конверсии СО, удаления СО<sub>2</sub>, компрессию до 30 МПа, удаление остатков СО и СО<sub>2</sub> и насыщение водорода аммиаком, синтез аммиака. Второй направляется на производство метанола. В него добавляется диоксид углерода до получения функционала

$$f = \frac{[H_2] - [CO_2]}{[CO] + [CO_2]} = 2,$$

где [H<sub>2</sub>], [CO<sub>2</sub>], [CO] – концентрации водорода, диоксида углерода и оксида углерода в синтез-газе. Далее газ направляется в отделение синтеза метанола, а затем на ректификацию.

Последовательные частично совмещенные производства – это производства, в которых продукты производятся последовательно. Примером может служить совместное производство ацетилен-метанол [10] (рис. 3).

Природный газ подается в отделение синтеза ацетилена. После прохождения отделения синтеза ацетилена очищенный газ разделяется на ацетилен и синтез-газ, который подается в отделение синтеза метанола. Предварительно в него вводится диоксид углерода до поддержания  $f = 2$ .

С учетом вышеизложенного для комплексной переработки природного газа в химической промышленности предлагаются совместные

производства метанол-водород, метанол-аммиак с частично совмещенными схемами с последовательной структурой. Водород синтез-газа в таких схемах перерабатывается полностью, а

выбросы диоксида углерода сокращаются на величину выбросов отдельных производств водорода или аммиака с аналогичной производительностью.

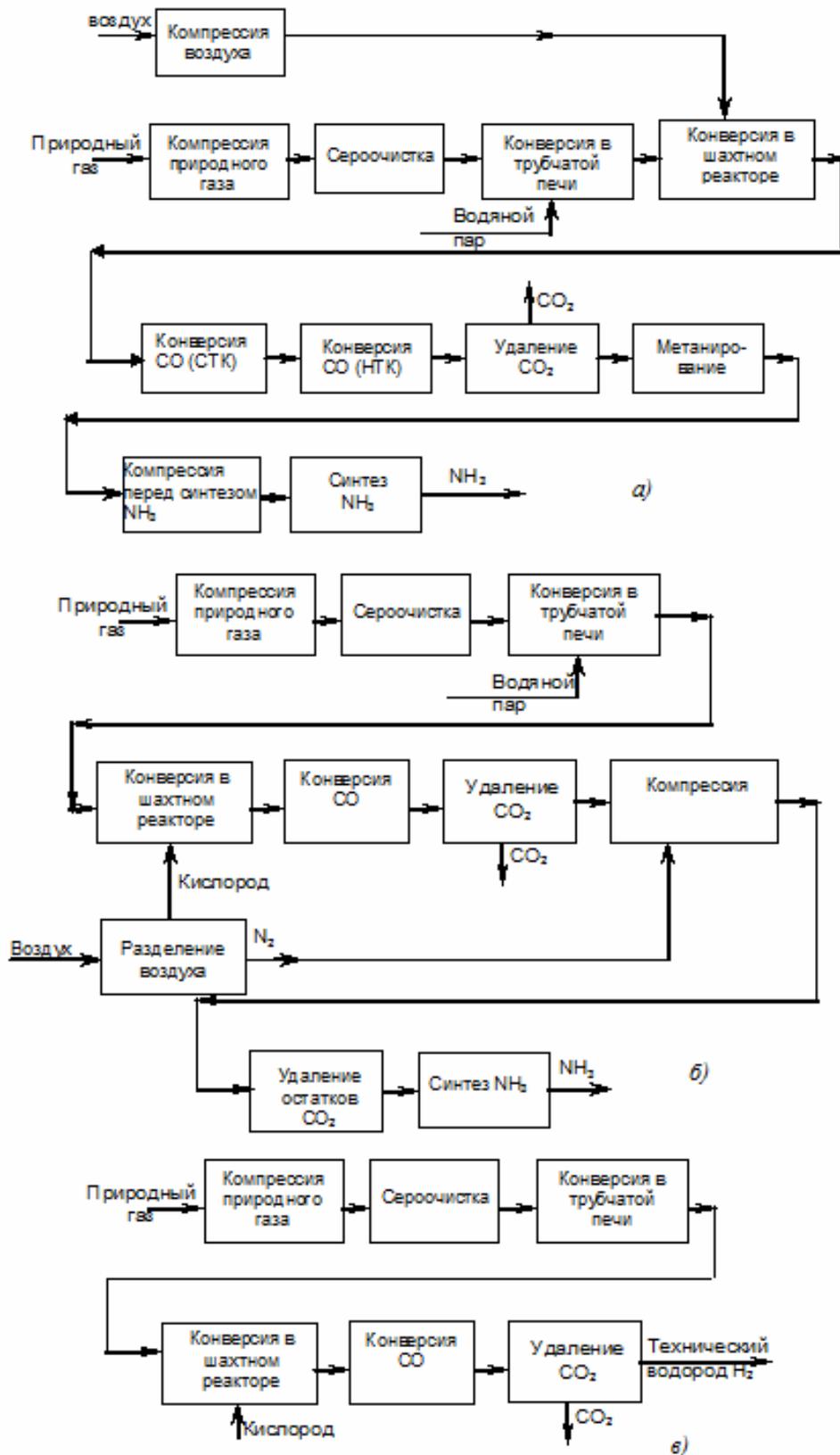


Рис. 1. Основные стадии производства аммиака (а) и (б) и водорода (в).



Рис. 2. Основные стадии совместных производств метанол-аммиак с параллельной структурой

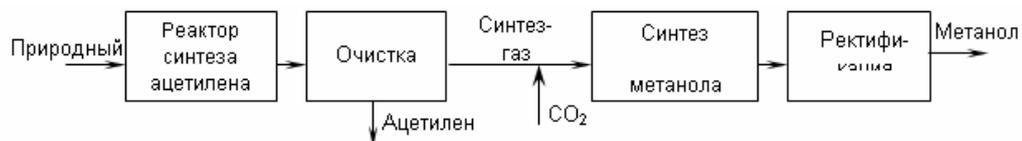


Рис. 3. Основные стадии совместного производства ацетилен-метанол с последовательной структурой.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Елисеев О.П. Технология «газ в жидкость» // Рос. хим. журнал. 2008. Т. LI. № 6. С 53–62.
2. Арутюнов В.С. Некоторые тенденции энергетики начала XXI века // Рос. хим. журнал. 2006. Т. 1. № 6. С 4–10.
3. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее // Рос. хим. журнал. 2006. Т. 1. № 6. С. 5–18.
4. Справочник азотчика: в 2 т. / Под ред. Е.Я. Мельникова. – М.: Химия, 1967. Т. 1. 492 с.
5. Коробкин В.И., Передельский Л.В. Экология. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2004. 576 с.
6. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1982. 736 с.
7. Атрощенко В.И., Алексеев А.М. Курс технологии связанного азота. – М.: Химия, 1969. 364 с.
8. Письмин М.К. Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. – М.: Химия, 1976. 208 с.
9. Egmanno Filippi. Process for ammonia and methanol co-production: Пат. 6333014 США. № 0257295; заявл. 20.03.1997; опубл. 24.02.1998.
10. Караваев М.М., Мастеров В.П. Производство метанола. – М.: Химия, 1973. 285 с.