

ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Кесель Л.Г.¹, Милочкин В.А.¹, Кесель Б.А.²

¹Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ
Российская Федерация, 420111, г. Казань, ул. К. Маркса, 10

²ООО «Авиатехника», Казань, 420103, Россия

Аннотация: В работе выполнена оценка энергоэффективности процесса получения метанола из природного газа под действием лазерного излучения и сравнение с энергоэффективностью проведения подобных процессов традиционными методами.

Ключевые слова: природный газ, метанол, термохимические реакции, лазерное излучение, квантово-химический реактор, энергоэффективность технологического процесса.

Введение

Распоряжением Правительства Российской Федерации №2162-р от 5.08.2021г. утверждена «Концепция развития водородной энергетики в Российской Федерации» [1]. В соответствии с пп. 17, 19 документа [1] «в качестве приоритетных новых технологий производства водорода с более низкими удельными энергозатратами и меньшими выбросами углекислого газа, которые в перспективе позволят снизить стоимость производства водорода, в первую очередь рассматривается пиролиз углеводородного сырья и получения водорода различными способами». Актуальным направлением в документе [1] признано развитие технологий применения водородных энергоносителей в различных секторах экономики. В мировой практике, наряду с газообразным водородом, в качестве водородного энергоносителя приобретает значение метанол [2].

Существует достаточно много технологических процессов производства метанола из углеводородного сырья [3 - 6]. Принято различать промышленное и малотоннажное производство метанола. Малотоннажным считается производство, на котором объём получаемого продукта – метанола в диапазоне от 1000 до 50 000 т/год. Интерес к малотоннажному производству метанола обусловлен потребностями со стороны газодобывающих и газотранспортных предприятий для устранения гидратообразований в установках комплексной подготовки газа для его транспортировки. Результаты исследования, приведенные в настоящей статье, касаются малотоннажных производств метанола. Большинство процессов производства метанола в малотоннажном производстве связано с процессами сжигания большого количества углеводородного топлива (для пиролиза сырья, для получения высокотемпературного пара), что в свою очередь, ведёт к значительным выбросам углекислого газа в атмосферу. Это противоречит принципиальным направлениям концепции [1] и требует дополнительных затрат энергии на утилизацию указанных выбросов. Вместе с тем известен метод активации веществ, участвующих в химических реакциях посредством лазерного излучения, позволяющий исключить образование углекислого газа при производстве этанола. Актуальность исследования, выполненного в настоящей работе, обусловлена необходимостью снижения содержания углекислого газа в атмосфере за счёт устранения из производственных процессов операций, связанных со сжиганием углеводородных топлив.

Цель работы – проведение анализа возможностей получения метанола из природного газа с применением лазерного излучения для процессов частичной диссоциации компонентов реакции и снижения выбросов углекислого газа в атмосферу.

Основная часть Текущее состояние технологии

В малотоннажном производстве метанола способы производства представляют собой ограниченный спектр химических процессов, реализованных на специальном оборудовании с использованием природного газа (метана). Схема производства метанола в малотоннажном производстве из метана представлена на рис.1 [3].

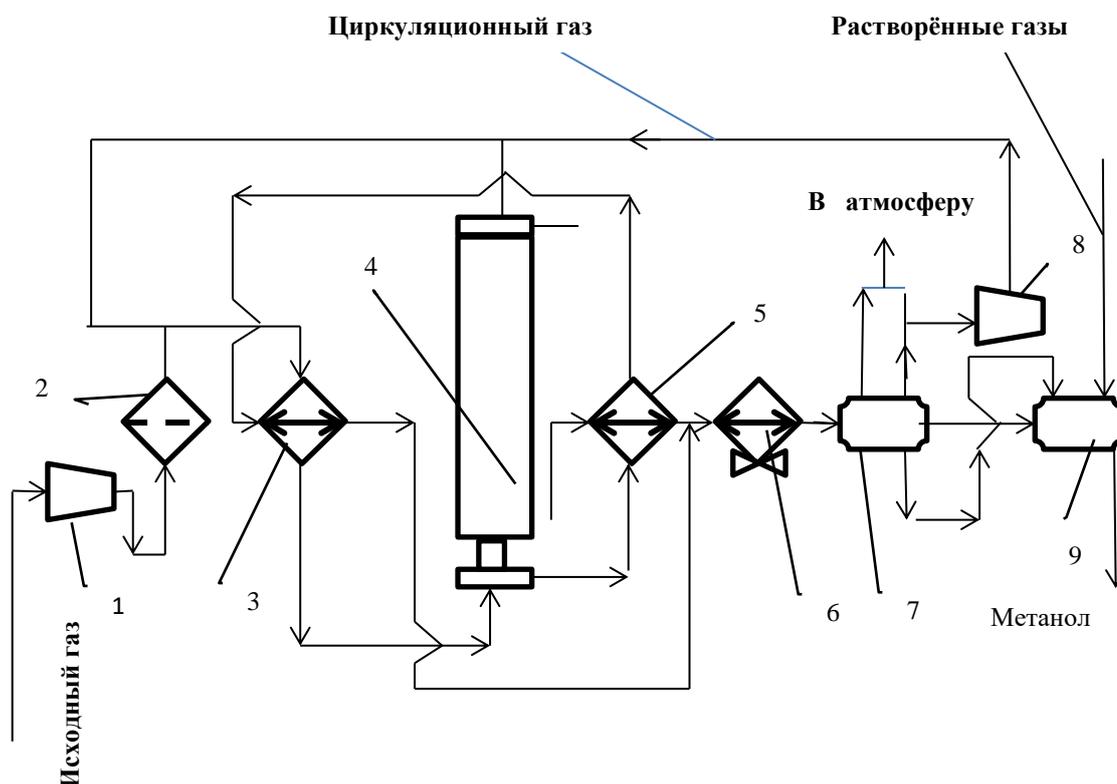


Рис. 1. Схема агрегата по производству метанола [3]

1 – компрессор; 2 – фильтр; 3-теплообменник; 4 – реактор; 5 – подогреватель;
6 – аппарат воздушного охлаждения; 7 – сепаратор; 8 – компрессор; 9 – сборник

Процесс производства, представленный на рис.1, включает в себя следующие стадии:

- очистку природного газа от соединений серы,
- конверсию природного газа с паром и диоксидом углерода в трубной печи под давлением,
- очистку конвертированного газа от избытка диоксида углерода,
- совместный синтез метанола на модифицированном катализаторе и ректификацию метанола для повышения его сортности (при необходимости).

В ходе реализации данного процесса природный газ при температуре 40°C поступает на вход в компрессор – 1. Сжатый до давления 24,5МПа исходный газ проходит через угольный фильтр – 2, в котором он очищается от примесей (карбонидов железа и серы) и смешивается с циркулирующим газом. Смешанный газ проходит на теплообменник – 3, где нагревается до 200°C за счёт теплообмена с газом, выходящим из реактора – 4. В реакторе газовая смесь проходит по щели между корпусом и насадкой полочного типа, далее в межтрубном пространстве встроенного теплообменника, расположенного в нижней части реактора, где

нагревается до 325-330 °С и затем поступает в зону реакции. Процесс протекает на модифицированном катализаторе. Реакционная газовая смесь поступает из зоны катализа с температурой 360-380 °С в трубное пространство встроенного теплообменника, в котором охлаждается до 250 °С, и далее поступает в пространство трубного подогревателя воды -5. За счёт охлаждения газа до 220 °С питательная вода подогревается от 180 °С до 200 °С. Далее газ проходит в трубное пространство выносного теплообменника – 3, в котором охлаждается до 110 °С. При этом уже частично конденсируются пары метанола. Окончательное охлаждение газа до 35-45 °С происходит в аппарате воздушного теплообменника – 6. Сконденсированные продукты сепарируются от непрореагировавшего газа в сепараторе – 7 и затем поступают в сборник – 9. Циркуляционный газ дожимается компрессором – 8 после сепаратора и цикл повторяется.

К недостаткам представленной выше технологии следует отнести наличие выбросов продуктов сгорания и балластных газов в атмосферу и значительные энергозатраты как тепловой, так и электрической энергии.

Направление развития технологии

Для устранения указанных недостатков необходим иной подход к разработке технологии процесса получения метанола из природного газа. Особенности предлагаемой в настоящей работе технологии представлены ниже.

В основу данной технологии могут быть положены фотохимические процессы. Основной причиной значительных энергозатрат при реализации процесса производства метанола из природного газа является стадия активации метана с последующей диссоциацией связи углерод - водород. Например, по данным [7 - 8], для реакции активации метана энергетический барьер составляет 230 кДж/моль при активации метана молекулярным кислородом.

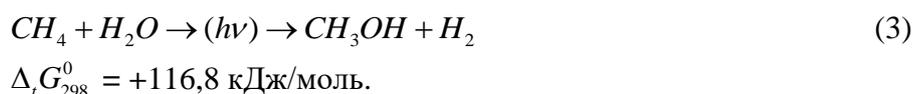
Установлено [6], что конверсию метана в метанол можно осуществлять через взаимодействие с гидроксильным радикалом (1)



С учётом данных [6], в рассматриваемом процессе может быть реализована фотохимическая конверсия метана в метанол при температуре около 100 °С и атмосферном давлении. Источником гидроксильных радикалов может являться процесс фотохимического разложения воды, как показано в уравнении (2)



Продуктами реакции является метанол и водород. В общем виде суммарный процесс может быть записан в уравнении (3). Данная реакция происходит с выделением теплоты, энергия которой обозначается $\Delta_r G_{298}^0$



Следует отметить, что согласно [7 - 8], энергия активации метана гидроксильным радикалом составляет около 23 кДж/моль, что на порядок меньше энергии активации метана

молекулярным кислородом. С учётом приведённых данных, можно утверждать, что активация метана гидроксильным радикалом наиболее эффективна. При этом реализация такой технологии требует наличия постоянного источника гидроксильных радикалов.

Фотохимическая конверсия метана в метанол к настоящему времени не получила успешного продолжения по причине того, что генерация гидроксил радикалов при фотоллизе паров воды требует очень жёсткого ультрафиолетового излучения (УФ - излучения) с длиной волны $\lambda < 250$ нм.

Таким образом, приведенные выше предпосылки, позволяют сформулировать одну из задач настоящего исследования – определить условия проведения фотохимической реакции и определить необходимый конструктивный облик реактора для проведения реакции прямой конверсии метана в метанол с участием гидроксил радикалов под действием лазерного излучения.

Механизмы химического действия лазерного излучения в данной реакции относятся к мономолекулярным, с учётом того, что исходные компоненты реакции так же являются мономолекулярными.

Схема агрегата для получения метанола путём фотохимической конверсии метана представлена на рисунке 2.

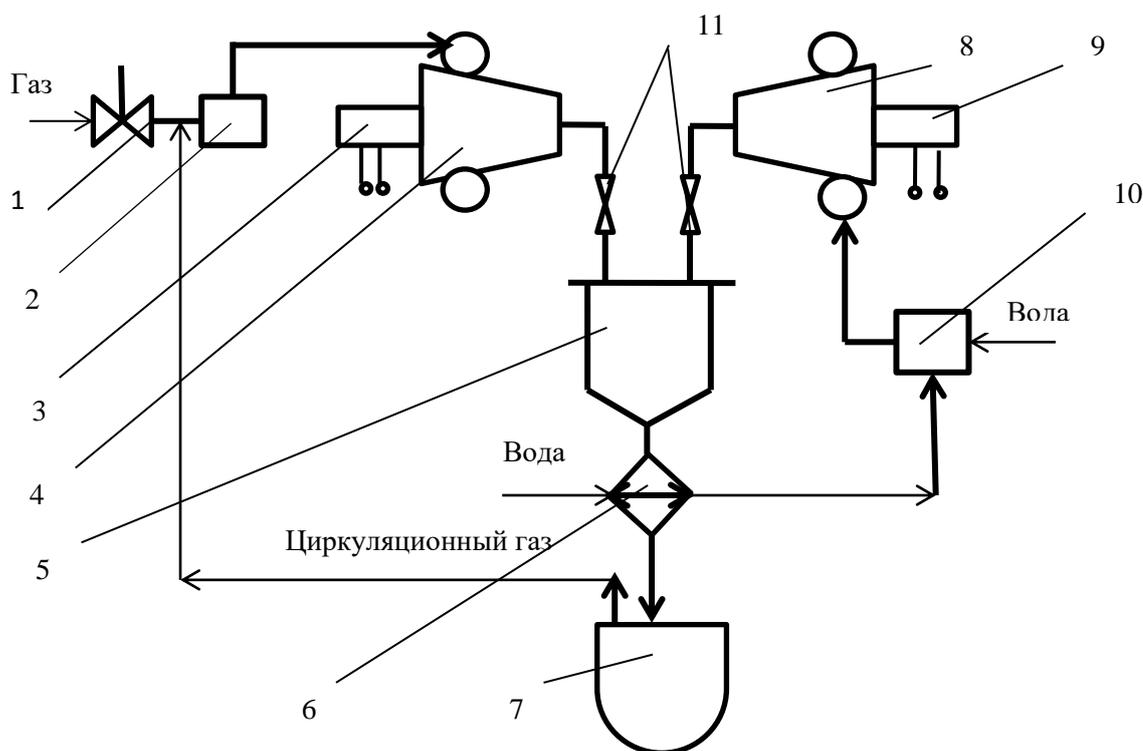


Рис. 2. Схема агрегата по производству метанола с использованием лазерного излучения.

- 1 – редуктор, 2 – блок подготовки газа, 3 – CO₂ – лазер, 4 – предреактор газа,
 5 – главный реактор, 6 – холодильник метанола, 7 – сборник метанола,
 8 – предреактор водяного пара, 9 – УФ-лазер, 10 – блок подготовки и нагрева воды,
 11 – вентили регулировки расхода компонентов реакции

Работа агрегата, представленного на схеме рисунка 2, происходит следующим образом. Природный газ с температурой 40°C через редуктор – 1 поступает в блок подготовки газа – 2, в котором происходит его фильтрация и нагрев до температуры 250°C - 350°C за счёт тепла отходящих газов из транспортирующего газоперекачивающего агрегата и обрабатывается СВЧ-излучением. Нагретый газ и частично диссоциированный газ поступает в

предреактор – 4, в котором под действием лазерного излучения CO₂- лазера происходит его частичная диссоциация в соответствии с уравнением (1). Из предреактора – 4 частично диссоциированный газ поступает в основной реактор – 5 через вентиль регулировки расхода – 11. Вода поступает из доступного источника в блок подготовки воды и нагрева воды – 10, в котором она проходит очистку и нагрев до температуры свыше 110 °С. Из блока 11 водяной пар поступает в предреактор – 8, в котором молекулы пара частично диссоциируют под действием лазерного излучения УФ-лазера – 9. Затем водяной пар с гидроксильными ионами поступает в главный реактор – 5. В главном реакторе – 5 происходит химическая реакция образования метанола. Пары метанола и частичный его конденсат поступают в холодильник – 6, где они охлаждаются до температуры складки. Непрореагирующий природный газ возвращается в систему подготовки природного газа в блок – 2.

Основной химический процесс, вызванный воздействием лазерного излучения, - диссоциация компонентов главной химической реакции по уравнениям (1) и (2). Оба компонента метан и водяной пар находятся в газовой фазе. При диссоциации происходит разрыв химических связей и компоненты получают дополнительный нагрев. Выход конечного продукта – метанола обусловлен концентрациями ионов OH⁻ и CH₃⁺ в основном реакторе. Получение данных ионов предлагается осуществлять в предреакторах ионизаторах. Диссоциацию метана предлагается осуществлять посредством применения CO₂ - лазера с кольцевым выходным излучением. Диссоциацию паров воды предлагается осуществлять лазером УФ – излучения с длиной волны $\lambda < 250$ нм и СВЧ – излучением.

Разработка и расчёт конструкции предреакторов для проведения диссоциации компонентов, участвующих в прямой реакции конверсии метана в метанол под действием лазерного излучения, являются достаточно сложными инженерными задачами. Физика процесса включает анализ взаимосвязи газодинамических процессов и процессов поглощения энергии лазерного излучения.

Диапазон скоростей газового (парового) потоков должен быть в пределах скоростей, соответствующих числу Маха $M < 1$, что указывает на характер течения с дозвуковой скоростью.

По данным работы [9], в условиях стационарных режимов лазерного энергоподвода в газовый поток с интенсивностью I , величина которой ниже порога пробоя, энергия лазера поглощается вдоль направления движения газового потока по известному экспоненциальному закону. Количественной характеристикой потока излучения в газовом объёме является спектральная интенсивность излучения, представленная выражением (4)

$$I_{\lambda} = \frac{d^2 Q_{\lambda}}{dF_n d\omega}, \text{ Вт} / (\text{м}^2 \text{ ср}), \quad (4)$$

где I_{λ} - спектральная интенсивность излучения;

Q_{λ} - энергия излучения (Вт);

F_n - площадь, охваченная потоком излучения (м²);

ω - телесный угол (м ср) [метр настерадиан].

Толщину слоя газа, на которую воздействует излучение, обозначим символом s , соответственно поглощение энергии в этом слое будет определяться выражением (5)

$$\frac{dI_{\lambda}}{I_{\lambda}(s)} = -k_{\lambda} ds. \quad (5)$$

В выражении (5) k_{λ} - коэффициент ослабления (снижения) интенсивности излучения (измеряется в 1/м), его величина зависит от природы газа, длины волны в «окнах прозрачности».

Картина взаимодействия газа с излучением может быть представлена в виде процесса попадания лучей в молекулы – мишени. Тогда с ростом давления газа p концентрация молекул – мишеней в газе возрастает. В этом случае k_λ можно представить в виде выражения (6)

$$\kappa_\lambda = k_\lambda * p. \quad (6)$$

Интегрирование (5) даёт известное выражение – экспоненциальный закон ослабления интенсивности по ходу луча - закон Бугера (7):

$$I_\lambda(s) = I_\lambda(0) \exp(-k_\lambda ps). \quad (7)$$

Величину $1/\kappa_\lambda$, имеющую размерность длины, принято интерпретировать как длину свободного пробега фотона. Если толщина слоя s значительно меньше $1/\kappa_\lambda$ (оптически тонкий слой газа), то излучение практически не поглощается. Например, в продуктах сгорания длина свободного пробега молекулы составляет примерно 10^{-1} м. С учётом выражения (7) коэффициенты поглощения и пропускания слоя газа конечной толщины можно записать в виде выражений (8) и (9)

$$A_{\lambda\Gamma} = \frac{I_\lambda(0) - I_\lambda(s)}{I_\lambda(0)} = 1 - \exp(-k_\lambda ps), \quad (8)$$

$$D_{\lambda\Gamma} = 1 - A_{\lambda\Gamma} = \exp(-k_\lambda ps). \quad (9)$$

На практике коэффициенты поглощения и пропускания лазерного излучения в слое газа определяют по специальным номограммам, построенным на основе многочисленных экспериментов по измерению интегральных характеристик излучения газов. При выполнении инженерных расчётов часто применяется следующая аппроксимация для смеси углекислого газа и паров воды [10]:

$$\varepsilon_\Gamma = 1 - \exp(-K * ps), \quad (10)$$

$$K = 0,8 \frac{1 + 2p_{H_2O}}{\sqrt{ps}} \left(1 - 0,38 \frac{T_\Gamma}{1000}\right), \quad (11)$$

где $p = p_{H_2O} + p_{CO_2}$ - сумма парциальных давлений водяного пара и углекислого газа, бар. Применимость эмпирической зависимости (11) имеет ограничения в соответствии с выражениями (12) – (15):

$$p_{CO_2} * s = 8 * 10^{-3} \div 1,6 \text{ м} * \text{бар}, \quad (12)$$

$$p_{H_2O} * s = 4 * 10^{-3} \div 1,3 \text{ м} * \text{бар}, \quad (13)$$

$$p_{H_2O} / p_{CO_2} = 0,2 \div 2, \quad (14)$$

$$T_\Gamma = 750 \div 1950^\circ \text{ K}. \quad (15)$$

Таким образом, зависимости (4) – (15) позволяют выполнить расчёты и определить размеры активной части предреакторов – 4 и – 8 (рис. 2).

Оценку энергетических параметров, необходимых для проведения реакции конверсии метана в метанол с использованием лазерного излучения можно выполнить с использованием широко известных данных по энергии диссоциации молекул реагентов, участвующих в данной реакции:

- энергия связи $C-H$ составляет 102 ккал/моль (средняя энергия связи составляет 86.9 ккал/моль)

- энергия связи $H-OH$ составляет 221,2 ккал/моль.

При этом 1 моль водяного пара (воды) равен 18 гр., 1 моль метана составляет 16 гр.

Обсуждение результатов

Для минимальной производительности малотоннажного производства метанола, которая составляет 1000 т/год, суточная производительность при годовом фонде рабочего времени (с учётом условий непрерывного производства) 320 суток, составляет 3,125 т/сутки. Часовая производительность при указанных данных составит 0,13 т/ч (130 кг/ч). Суммарные затраты мощности (тепловой и электрической) составляют 1409 кВт ч. Нагрев реагентов может осуществляться за счёт утилизации тепла выхлопных газов газотурбинного двигателя, входящего в структуру газоперекачивающего агрегата, или газотурбинной электростанции (это составляет около 70% суммарных затрат энергии). Для обеспечения СВЧ – диссоциации и лазерной обработки необходимо затратить 422 кВт ч., что является достаточно допустимой величиной.

Заключение

Метанол в рамках принятой в России «Концепции развития водородной энергетики» является одним из перспективных видов топлива. Предложенная технология производства метанола с использованием лазерного излучения является перспективной, так как при данном виде производства отсутствуют выбросы углекислого газа в атмосферу. Технологию предполагается реализовывать на предприятиях газодобывающего и газотранспортного комплексов с целью борьбы с гидратами в скважинах или для производства топлива – метанола для транспортных средств.

Список литературы

1. Российская Федерация. Распоряжения правительства. Концепция развития водородной энергетики в Российской Федерации» [утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации №2162-р от 5.08.2021г]. Правительство Российской Федерации: официальный сайт. – Москва. – Обновляется в течение суток. – URL: <http://government.ru> (дата обращения 11.02.2022) – Текст электронный.

2. Ола, Дж. Метанол и энергетика будущего. Когда закончатся нефть и газ [Электронный ресурс] / Дж. Ола, А. Гепперт, С. Пракаш; пер. с англ. – 2-е изд. (эл.). – Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf: 419 с.). – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – Систем. требования: Adobe Reader XI; экран 10. ISBN 978-5-9963-2400-2.

3. Шевкунов, С.Н. Способы получения метанола и моторных топлив в промышленных условиях газовых месторождений / С.Н. Шевкунов – Текст электронный // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». – 2016. - №2 (26). - URL:<http://www.vesti-gas.ru/sites/default/files/attachments/vgn-2-26-2016-151-159.pdf> (дата обращения 14.02.2022).

4. *Taylor, C.E.* Methane conversion via photocatalytic reactions / С.Е. Taylor – Текст электронный // *Catalys Today*. - 2003. – Vol.84. - P.9-15. [<https://www.journals.elsevier.com/catalysis-today>] (дата обращения 14.02.22).

5. *Taylor, C.E.* New developments in the photo-catalytic conversion of methant to methanol/ С.Е. Taylor, R.P. Noceti // *Catalys Today*, 2003. – Vol.55. - P.259-267 [<https://www.journals.elsevier.com/catalysis-today>] (дата обращения 14.02.22).

6. *Кульчаковский, П.И.* Исследование процесса некаталитического высокотемпературного парциального окисления метана для получения синтез –газа / Э.Б. Митберг, И.С. Ермолаев, В.С. Ермолаев, И.Г. Соломник, В.З. Мордкович–Текст электронный // *Тепловые процессы в технике*, 2016 (дата обращения 14.02.22).

7. *Целищев, А.Б.* Физико-химические основы фото - автокаталитического процесса окисления метана в метанол / Целищев А.Б., Захарова О.И., Лория М.Г., Захаров И.И. – Текст электронный // *Вопросы химии и химической технологии*, 2009. - №4. - [http://repository.kpi.kharkov.ua/bitstream/KhPIPress/15982/1/vestnik_NPI_2011_65_Tselishchev_Analiz.pdf] (дата обращения 14.02.2022)

8. *Целищев, А.Б.* Разработка и исследование способа переработки пропан бутанового газа в метанол / Лория М. Г., Елисеев П. И., Носач В. А, Иджагбуджи А. А, Федотов В. А–Текст электронный // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. - 2015. - №6 (6). - С.48-52. Режим доступа: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vejpte_2015_6%286%29__8] (дата обращения 14.02.2022)

9. *Коротаева, Т. А.* Режимы лазерного энергоподвода в газовый поток [Электронный ресурс] / Коротаева Т.А., Фомин В.М., Яковлев В.И./ ISSN 1818-7994, Вестник НГУ, Серия: Физика, 2007. - Том 2, выпуск 1. - С.19-35. [http://phys.nsu.ru/vestnik/catalogue/2007/01/Vestnik_NSU_07T2V1_p19_p35.pdf] (дата обращения 17.02.2022) – Текст электронный

10. *Солодов, А.П.* Тепломассообмен в энергетических установках. [Электронный ресурс] <http://ftemk.mpei.ru/ctl/pdfs/000568.pdf> (дата обращения 19.02.2022). - Текст электронный.

PROCESS FOR PRODUCING METHANOL FROM NATURAL GAS UNDER THE INFLUENCE OF LASER RADIATION

L.G. Kesel¹, V.A. Milochkin¹, B.A. Kesel²

¹Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev-KAI
Russian Federation, 420111, Kazan, K. Marx, 10

²Aviatekhnika LLC, Kazan, 420103, Russia

Abstract: The paper assesses the energy efficiency of the process of obtaining methanol from natural gas under the action of laser radiation and compares it with the energy efficiency of carrying out such processes by traditional methods.

Key words: natural gas, methanol, thermochemical reactions, laser radiation, quantum-chemical reactor, energy efficiency of the technological process.

Статья поступила 21 февраля 2022 г.