

УДК 66.07

*Руднев Н.А.,
кандидат технических наук, доцент
кафедры «Газохимия и моделирование химико-технологических
процессов»
Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, г. Уфа
Садертдинова Г.Д.,
магистрант,
2 курс, факультет «Технологический факультет»
Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, г. Уфа*

РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРЯМОЙ АРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА

***Аннотация:** В статье рассмотрена дегидроароматизация метана как альтернативный способ получения бензола из природного газа. Проведён сравнительный анализ шести типов реакторов: наилучшие показатели достигнуты в реакторе с циркулирующим псевдооживленным слоем. В программном обеспечении Aspen Hysys разработана модель установки производительностью 35 000 т/год по бензолу. Технология включает следующие технологические решения: абсорбция растворителем N-метил-2-пирролидоном, сжатие и ректификация. Получен бензол чистотой 99,91% масс. Перспектива развития исследования данного процесса обеспечивается доступностью сырьевой базы и вкладом в технологический суверенитет нефтехимической отрасли страны.*

***Ключевые слова:** дегидроароматизация метана, бензол, реактор, растворитель, нафталин.*

Abstract: *The article considers methane dehydroaromatization as an alternative route for benzene production from natural gas. A comparative analysis of six reactor types was carried out, with the best performance achieved in a circulating fluidized bed reactor. A process model with a capacity of 35,000 t/year of benzene was developed using Aspen Hysys software. The technology includes the following process solutions: absorption with N-methyl-2-pyrrolidone solvent, compression, and rectification. Benzene with a purity of 99.91 wt.% was obtained. The prospects for further research on this process are ensured by the availability of feedstock and the contribution to the technological sovereignty of the country's petrochemical industry.*

Keywords: *methane dehydroaromatization, benzene, reactor, solvent, naphthalene.*

На сегодняшний день неокислительная конверсия метана или дегидроароматизация метана рассматривается как перспективный способ получения ценных ароматических углеводородов из природного газа, минуя промежуточную стадию образования синтез-газа. Процесс проводят при температуре от 700 до 850 °С и давлении около 1-2 атм.

Наибольшую эффективность в процессе дегидроароматизации метана демонстрируют бифункциональные каталитические системы, в которых молибден нанесён на цеолит H-ZSM-5. Дополнительное промотирование такими металлами, как рутений, палладий, железо, кобальт, рений, позволяет повысить активность, избирательность по целевым продуктам и устойчивость к дезактивации вследствие коксообразования.

Для промышленной реализации наиболее эффективны реакторы с непрерывной регенерацией: реакторы с циркулирующим псевдоожиженным слоем, двухзонные и мембранные реакторы. В ходе сравнительного анализа шести различных типов реакторов выявлено существенное различие в эффективности, стабильности и технологической сложности. Ключевыми

критериями оценки являются конверсия метана, селективность по бензолу, непрерывность процесса и склонность к коксообразованию. В таблице 1 представлены характеристики рассмотренных реакторов.

Таблица 1.

Типы реакторов для процесса

Тип реактора	Конверсия, %	Селективность по бензолу, %
Двухзонный реактор с псевдооживленным слоем (TZFBR) [1]	6	~40-50
Реактор с циркулирующим псевдооживленным слоем [2]	15	65
Реактор с неподвижным слоем катализатора и расположенной внутри мембраной [3]	11,8	85
Мембранный реактор [4]	12,3	79
Реактор с движущимся слоем катализатора и поглотителя водорода [5]	Н/Д	Н/Д
Реактор с циркулирующим псевдооживленным слоем [6]	16	~70

В реакторе с мембраной BZCY72 скорость образования кокса снижается в 6 раз. Реактор с Pd-мембраной обеспечивает увеличение выхода бензола на 360% за счёт селективного удаления водорода из зоны реакции. К недостаткам относятся: высокая стоимость и хрупкость мембран, сложность масштабирования, быстрое охрупчивание и отравление Pd-мембран ограничивают их промышленное применение.

Главное преимущество реактора с циркулирующим псевдооживленным слоем установки с противотоком катализатора и сырья – полная непрерывность процесса и независимый контроль стадий реакции и регенерации катализатора водородом. Недостатки включают истирание катализатора, высокие капитальные затраты и сложность конструкции. Двухзонный реактор с псевдооживленным слоем отличается простотой конструкции и компактностью. Однако существует критический риск попадания кислорода в реакционную зону.

Наиболее оригинальным инженерным решением является реактор, где твердый поглотитель (Ti, Zr, V, Ni, Fe и др.) химически связывает водород.

Отсутствие дорогих мембран, гибкость выбора регенерации и непрерывность процесса являются преимуществами. Отсутствие данных по конверсии и селективности для этого типа указывает на его экспериментальную стадию.

В дополнение к реакторному оформлению, ключевое значение имеет выбор последовательности и состава аппаратов, обеспечивающих подготовку сырья, проведение реакций, разделение и рецикл потоков [6,7]. Например, схемы, включающие стадии метанирования, углекислой конверсии метана и алкилирования, позволяют получать ксилолы с выходом параксилола > 90%, но отличаются большим количеством оборудования, высоким давлением до 20 МПа и риском закоксовывания катализатора. Напротив, схема с реактором циркулирующего псевдоожиженного слоя и двухстадийным разделением (мембраны или PSA) является минималистичной, непрерывной и масштабируемой, однако ограничивает ассортимент бензолом, толуолом и нафталином и требует эффективной утилизации водорода.

В ходе анализа реакторных систем, было выяснено, что для масштабирования подходит реактор с псевдоожиженным циркулирующим слоем катализатора за счет высокой конверсии метана и непрерывной регенерации катализатора. Для моделирования выбрана базовая схема с получением бензола, вместо узла утилизации водорода принято решение непревращенное сырье после отделения ароматических углеводородов направлять на топливо с целью экономии капитальных затрат и энергетических ресурсов.

Модель установки процесса дегидроароматизации метана производительностью 35000 т/год, разработанная в программном обеспечении Aspen Hysys, представлена на рисунке 1. Для более точного расчёта с использованием растворителя было совмещено два термодинамических пакета: NRTL и Peng-Robinson.

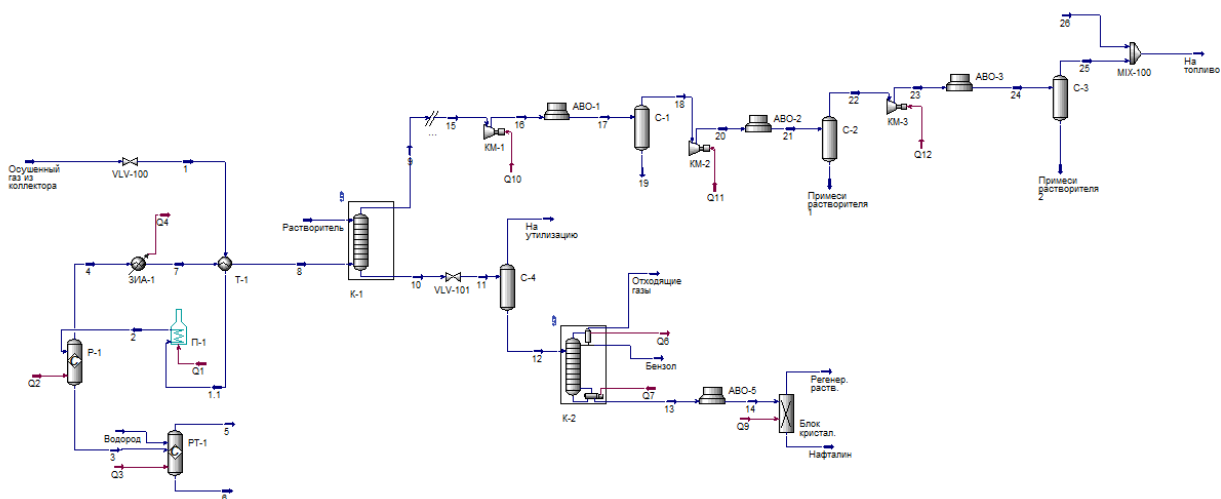


Рисунок 1. Модель установки процесса дегидроароматизации метана

Поток осушенного и очищенного природного газа из коллектора с температурой $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлением 3101 кПа дросселируется до 340 кПа и нагревается в рекуперативном теплообменнике Т-1 до $340,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ реакционной массой. Нагретое сырье поступает в печь П-1 и с температурой $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ подается в реактор дегидроароматизации Р-1. В регенераторе РТ-1 происходит регенерация катализатора за счёт водорода.

Перед отделением целевых продуктов в абсорбере К-1 необходимо снизить температуру реакционной массы после реактора в ЗИА-1 до 400°C , генерируя пар высокого давления, далее в Т-1 – до 100°C . В составе присутствуют тяжелые ароматические углеводороды: нафталин ($612,27\text{ кг/ч}$) и бензол ($4288,79\text{ кг/ч}$), которые возможно отделить от газового потока при помощи растворителя N-метил-2-пирролидона ($160\text{ м}^3/\text{ч}$), подаваемого сверху с температурой $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлением 240 кПа . Наличие нафталина в газовой фазе создает технологическую проблему: при конденсации в оборудовании нафталин склонен к выпадению в твердую фазу, что приводит к кристаллизации, засорению теплообменной аппаратуры и трубопроводов.

С целью конденсации растворителя в газовом потоке после К-1 используется трехступенчатое сжатие от 235 кПа до 3000 кПа в аппаратах КМ 1-3 с последующим охлаждением аппаратами воздушного охлаждения

АВО 1-3 и выделением остатков N-метил-2-пирролидона с помощью сепараторов С 1-3. Газ из сепаратора С-3 с температурой 30 °С и давлением 2980 кПа направляется на дальнейшее использование в качестве топлива, однако данный поток следует смешивать с природным газом, чтобы показатели соответствовали нормам ГОСТ 5542-2022 (индекс Воббе, LHV).

Для отделения легких компонентов из абсорбера К-1 поток дросселируется с 240 кПа до 130 кПа и направляется в сепаратор С-4 для удаления освободившихся газов, которые направляются на утилизацию. Растворитель с извлеченными нафталином и бензолом направляется в ректификационную колонну К-2 с температурой 82,62 °С. Сверху колонны с температурой 40,32 °С отделяются газы и бензол.

Растворитель с куба колонны охлаждается в АВО-5 с 209,3°С до 90 °С с целью дальнейшей кристаллизации нафталина и отделения его от растворителя.

Материальный баланс установки процесса дегидроароматизации метана представлен в таблице 2.

Таблица 2.

Материальный баланс установки

Приход			Расход		
Поток	Количество, кг/ч	Количество, %	Поток	Количество, кг/ч	Количество, %
Природный газ	54 592,08	24,81	Бензол	4200	1,91
			Нафталин	612,26	0,28
			Регенерированный растворитель	165 038,22	74,99
			Метан из регенератора	1142,69	0,52
			Отходящие газы	149,25	0,07
			Газы на утилизацию	44,44	0,02
			Примеси растворителя	138,98	0,06
Водород	288,00	0,13	Топливный газ	48754,24	22,15
Растворитель	165 200,00	75,06			
Итого:	220 080,08	100		220 080,08	100

Таким образом, разработанная модель установки прямой ароматизации метана с производительностью 35 000 тонн в год позволяет выделить бензол с чистотой 99,91% масс. Несмотря на все технические барьеры, данная технология имеет перспективу как альтернативная технология за счет доступности сырья и требует дальнейших исследований для ее реализации на промышленном уровне.

Использованные источники:

1. Lasobras, J. Methane aromatization in a fluidized bed reactor: parametric study / J. Lasobras, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez, A. Jimenez, M. da Silva, M.J. Franco, I. Barrio, J. Lazaro // *Frontiers in Energy Research*. – 2019. – № 7. – С. 1-32.
2. Пат. 2460581С2 Российская Федерация, МПК В01J 38/10, С07С 2/78. Получение ароматических углеводородов из метана / Иаччино Ларри Л., Сюй Тэн, Бучанан Дж. Скотт, Сангар Нирадж, Патт Джереми Дж, Нироуд Марк А., Клем Кеннет Р., Афеворки Мобае; заявитель и патентообладатель Эксонмобил кемикал пейтентс инк. (US). - №2009140370/04; заявл.10.05.2011; опубл. 10.09.2012, Бюл. №25.
3. Morejudo, S. H. Direct conversion of methane to aromatics in a catalytic co-ionic membrane reactor / S. H. Morejudo, R.Zanón, S.Escolástico, I.Yuste-Tirados, H.Malerød-Fjeld, P.K.Vestre, W.G.Coors, A.Martínez, T.Norby, J.M.Serra, C.Kjølseth // *Science*. – 2016. – № 353 (6299). – С. 563-565.
4. Natesakhawat, S. Improved benzene production from methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts via hydrogen-permselective palladium membrane reactors // S. Natesakhawat, N. Means, B. Howard, M. Smith, V. Abdelsayed, J.P. Baltrus, Y. Cheng, J.W. Lekse, D. Link, B.D. Morreale // *Catalysis Science & Technology*. – 2015. – № 5. – С. 5023-5036.
5. Пат. 2013/163116А1, МПК С07С 2/00, С07С 15/00. Aromatization of a methane-containing gas stream / Garza, Juan Mirabel; Gerwien, Daniel Edward;

Hamilton, David Morris; Marshall, Larry Lanier; Mussalam, Waleed Yosef; Nilekar, Anand; Tanev, Peter Tanev; Trevino, Lizbeth; заявитель и патентообладатель Shell international research maatschappij B.V. - №PCT/US2013/037690; заявл. 23.04.2013; опубл. 31.10.2013.

6. Zhan-Guo Zhang. Process, reactor and catalyst design: Towards application of direct conversion of methane to aromatics under nonoxidative conditions / Zhan-Guo Zhang // Carbon Resources Conversion. – 2019. – № 2. – С. 157-174

7. Пат. 2008/0058564A1 США, МПК C07C 2/86. Production of alkylated aromatic hydrocarbons from methane / Larry L. Iaccino, Elizabeth L. Stavons, Gary D. Mohr, Matthew J. Vincent; заявитель и патентообладатель Exxonmobil chemical company. - №11/792,324; заявл. 2.12.2005; опубл. 6.03.2008.