

УДК 66.07:621.57

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕПЛОНАСОСНОЙ КОМПРЕССИОННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ НИЗКОПОТЕНЦИАЛЬНОГО ТЕПЛА КОНВЕРТИРОВАННОГО ГАЗА

Л.Н.Морозов, Е.С.Тимошин, Е.В. Грибина

Ивановский государственный химико-технологический университет

Каталитический процесс конверсии углеводородов проводят с большим избытком водяного пара, поэтому при охлаждении конвертированного газа до определённой температуры начинается конденсация водяного пара. Образовавшийся газовый конденсат, содержащий небольшое количество органических веществ, может быть непосредственно переведён в технологический пар и возвращён для проведения реакции паровой конверсии метана. В этой связи рассматривается схема теплового насоса компрессионного типа, где рабочей средой является хладагент, представленный одной из модификаций фреонов. Камера испарителя хладагента подогревается отходящим конвертированным газом, а в конденсаторе теплового насоса газообразный фреон охлаждается кипящим газовым конденсатом с образованием пара среднего давления, который возвращается в систему риформинга. Вариации схем подключения теплового насоса позволяют обеспечить его автономную работу, не связанную с заводской системой пара.

Ключевые слова: паровой риформинг, утилизация тепла, тепловой насос

Получение синтез-газа для производства аммиака и метанола из углеводородного сырья проводится по системе одно- или двухступенчатого риформинга, где в качестве окислителей используются водяной пар, диоксид углерода и кислород. Как правило, каталитический процесс конверсии природного газа проводят с большим избытком водяного пара, что увеличивает степень переработки метана и предотвращает выделение свободного углерода [1,2]. В технологической схеме необходимо предусмотреть нагрев сухого технологического газа до рабочей температуры сероочистки - гидрирования сероорганических соединений и поглощение сероводорода (~ 350 °С), и дальнейший нагрев парогазовой смеси до температуры начала работы никелевого катализатора (~ 500 °С). Высокая температура на выходе из конвертора (~ 950 °С) обеспечивает глубокую переработку метана. Высокопотенциальное тепло конвертированного газа используется для подогрева парогазовой смеси в рекуперативных теплообменниках. Кроме этого, часть тепла конвертированного газа соответствующего температурного уровня можно использовать для получения пара. При дальнейшем охлаждении конвертированного

газа начинается конденсация водяного пара и образование газового конденсата. Конденсат, выделившийся при охлаждении конвертированного газа, содержит небольшое количество органических веществ, которые образуются на никелевых катализаторах, поэтому перед сбросом его в очистные сооружения, или использованием на других стадиях производства, он проходит операцию очистки - отпариванию, т.е. нагреванию в скруббере острым паром до температуры порядка 120 °С, при этом органические примеси отгоняются. Таким образом, охлаждение конденсата и его утилизация связаны с определенными энергетическими затратами, которые необходимо сократить, а также уменьшить объем токсичных выбросов в атмосферу.

Газовый конденсат может быть непосредственно переведён в технологический пар, пригодный для реакции паровой конверсии метана, так как небольшая концентрация органических соединений не оказывает заметного влияния на работу никелевого катализатора риформинга. Количество возвращаемой таким образом воды за счёт рекуперации тепла ограничено теплосодержанием конвертированного газа в данном температурном диапа-

зоне ($\sim 400-200$ °С), что составляет ~ 20 % от общего тепла данного потока (табл.1). Испарение газового конденсата осуществляется в сатураторе-испарителе, при этом происходит предварительное насыщение природного газа водяным паром [3]. Количество испаряющегося газового конденсата определится из решения теплового баланса сатуратора. Для рассматриваемой здесь схемы соотношение пар/газ на этом этапе составит 1,2, следовательно, остальное количество технологического пара среднего давления для риформинга (соотношение пар/газ - 2.5) необходимо подвести со стороны.

При охлаждении конвертированного газа до температуры ~ 165 °С начинается конденсация водяного пара, и в температурном диапазоне $165-145$ °С выделяется ~ 50 % воды, и далее при охлаждении до 40 °С всего конденсируется ~ 99 % пара содержащегося в газовой смеси. В данном температурном диапазоне отводится более половины тепла конвертированного газа, при этом теплоотвод осуществляется за счёт внешних хладагентов – оборотной воды или наружного воздуха. Таким образом, низкопотенциальное тепло потока в схеме не утилизируется. В то же время известны системы, так называемых, тепловых насосов, предназначенных для получения теплоты на основе обратного термодинамического цикла [4]. В химической технологии тепловые насосы применяются, например, в системах ректификации смесей, так как здесь имеются, по крайней мере, два технологических потока с разными температурными уровнями: высокий температурный уровень – испаритель смеси жидкостей в кубе колонны и низкий температурный уровень – конденсация дистиллята в верхней части колонны. В этой связи в настоящей работе рассматривается схема теплового насоса компрессионного типа, где рабочей средой является хладагент, представленный одной из модификаций фреонов, т.е. тепловой насос - это компрессионная холодильная установка, где камера испарите-

ля фреона подогревается конвертированным газом, который при этом охлаждается от 160 °С до 40 °С. В конденсаторе теплового насоса газообразный фреон охлаждается кипящим газовым конденсатом, при этом образуется пар с давлением ~ 2 МПа, который возвращается в систему риформинга на стадию каталитической конверсии природного газа.

Технологическая схема охлаждения отходящего конвертированного газа предусматривает два последовательных холодильника X1 и X2, которые являются испарителями в схеме теплового насоса (рис.1). Производительность первого холодильника по конденсату определяется теплосодержанием потока.

При значении холодильного коэффициента в рассматриваемом температурном интервале ~ 5 [5] тепловыделение при конденсации фреона составит $\sim 1,2 \cdot Q_u$, то есть на $\sim 20\%$ больше количества тепла, отводимого при охлаждении конвертированного газа, сопровождающееся выделением конденсата. Поскольку основная часть отводимого тепла при охлаждении газа обусловлена именно фазовым превращением в водяной пар-конденсат, количество генерируемого пара среднего давления окажется большим, чем величина газового конденсата, выделяющегося во втором холодильнике. Поэтому конденсатор теплового насоса необходимо дополнительно подпитывать очищенной водой. Количество насыщенного водяного пара при 215 °С, которое образуется при испарении воды в конденсаторе теплового насоса, составляет ~ 117 кмоль/т.нм³ ПГ, тогда как требуется только половина этого количества. Поэтому оставшийся пар нужно отправлять в заводскую сеть, что не очень удобно по следующим причинам:

- параметры (температура, давление) не совпадают с параметрами пара в заводском коллекторе,

- пар загрязнен органическими соединениями, которые попадают в него после испарения газового конденсата.

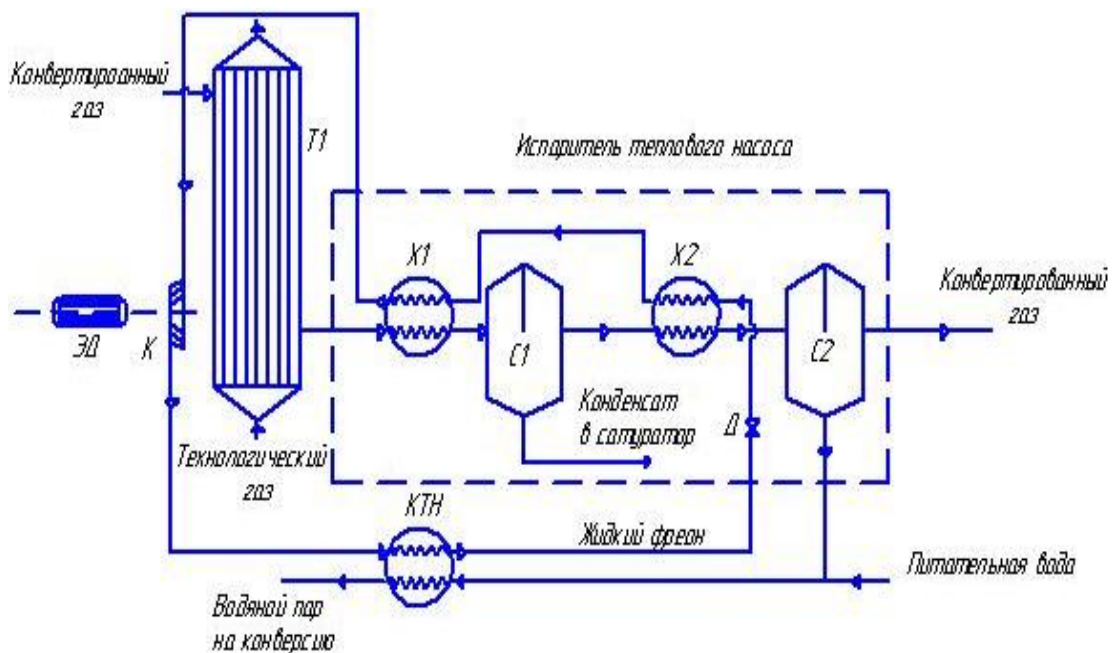


Рис.1 Технологическая схема охлаждения конвертированного газа с помощью системы теплового насоса,

Т1- рекуперативный теплообменник для нагревания технологического газа,

X1,X2- холодильники-испарители жидкого фреона,

C1,C2- сепараторы для отделения газового конденсата,

КТН- конденсатор фреона-испаритель газового конденсата,

К-компрессор, Д- дроссель, ЭД- электродвигатель

конвертированного газа в данном температурном диапазоне. Количество отводимого тепла в конденсаторе теплового насоса определится исходя из величины холодильного коэффициента установки ($\xi = Q_u / L$) как:

$$Q_k = L + Q_u = Q_u (1/\xi + 1)$$

Q_u – теплота, снимаемая в испарителе насоса,

L – работа компрессора,

ξ - холодильный коэффициент установки

В этой связи, следует изменить схему подключения теплового насоса так, чтобы он работал автономно и не был связан с заводской системой пара, а именно, в систему испарителя теплового насоса можно включить только один холодильник X1, где конденсируется только ~ 45 кмоль/т.нм³ ПГ водяного пара. Дальнейшее охлаждение конвертированного газа от 146 °С до 40 °С можно провести с помощью воздушного конденсатора и полученный конденсат в количестве ~ 46 кмоль/т.нм³ ПГ испарить в конденсаторе теплового насоса (рис.2).

Если холодильный коэффициент теплового насоса будет несколько ниже (например, $\xi=4$), тепловыделение в конденсаторе определится как $Q_k = 1,25Q_u$, и суммарное количество образовавшегося водяного пара из газового конденсата составит 95,5 кмоль/т.нм³ ПГ. Это количество достаточно близко к требуемому расходу пара для проведения процесса конверсии природного газа – 111,6 кмоль/т.нм³ ПГ. Недостающее количество водяного пара подается со стороны.

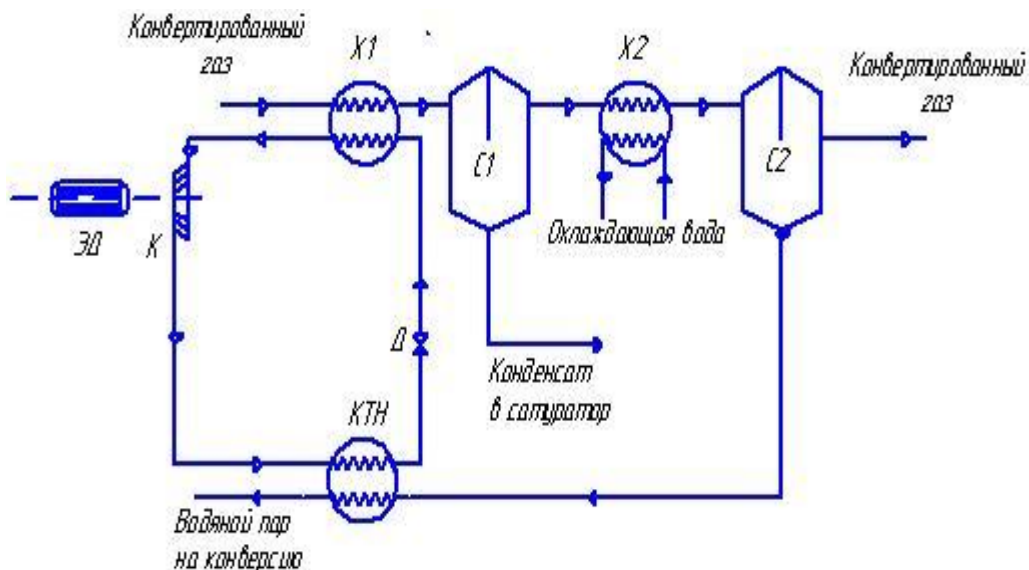


Рис.2 Технологическая схема охлаждения конвертированного газа с помощью теплового насоса и внешнего хладагента,

Х1 - холодильник-испаритель жидкого фреона,
 Х2- водяной холодильник,
 С1,С2- сепараторы для отделения газового конденсата,
 КТН- конденсатор фреона-испаритель газового конденсата,
 К-компрессор, Д- дроссель, ЭД- электродвигатель

Помимо этого, данный вариант схемы имеет следующие преимущества: температурный уровень охлаждения конвертированного газа в Х1 составляет ~ 150 °С, следовательно, температура кипения фреона в испарителе будет существенно выше, чем в предшествующем случае, поэтому при том же давлении конденсации хладагента степень сжатия газа окажется ниже, что существенно упростит конструкцию компрессора теплового насоса. Газообразный фреон должен сконденсироваться при более высокой температуре испаряющегося газового конденсата при температуре ~ 215 °С, так как давление насыщенного водяного пара ($\sim 2,1$ МПа) должно быть несколько выше давления каталитического процесса конверсии (~ 2 МПа).

В данном температурном диапазоне можно использовать, например,

фреон-215 (пентафтортрихлорпропан - $C_3Cl_3F_5$), для которого, согласно уравнению Антуана, при температуре испарения 120 °С давление насыщенного пара составляет $\sim 0,35$ МПа, а при температуре его конденсации 225 °С $\sim 2,7$ МПа [6]. Таким образом, степень сжатия хладагента составит 7-8, и процесс компремирования фреона может быть реализован с помощью двух- или трёхступенчатого компрессора. Разумеется, что вместо данного хладагента можно использовать и другие хладагенты с подходящим температурным диапазоном процессов «испарение-конденсация». Экономическая оценка внедрения данной схемы зависит как от соотношения текущих и капитальных затрат, так и технических возможностей конкретных предприятий, поскольку цены энергоносителей и возможности утилизации газового конденсата для них весьма разнятся.

Таблица 1

**Расчётные теплофизические параметры процесса
охлаждения конвертированного газа**

№ п/п	Технологический поток	Изменение температуры потока, °С	Съём тепла в теплообменнике, кДж/т.нм ³	Доля снимаемого тепла, %	Выделение газового конденсата, кмоль/т.нм ³
1	Кон.газ в испарителе газового конденсата	408,0 - 180,0	$1,78 \cdot 10^6$	~20	-
2	Кон.газ в подогревателе природного газа Т1	180,0 - 164,5	$0,24 \cdot 10^6$	~2,5	3,2
3	Кон.газ в холодильнике Х1	164,5 - 146,5	$1,87 \cdot 10^6$	~20	45,1
4	Кон.газ в холодильнике Х2	146,5 - 40,0	$2,97 \cdot 10^6$	~33	46,1

ВЫВОДЫ

1. В технологических схемах парокислородного риформинга углеводородного сырья отвод низкопотенциального тепла конвертированного газа сопровождается выделением больших объёмов газового конденсата, который загрязнён органическими соединениями.

2. Частичный возврат газового конденсата в виде технологического пара для реакции конверсии углеводородов может осуществляться за счёт использования тепла потока отходящего конвертированного газа.

3. Полный рецикл газового конденсата может быть реализован с помощью системы теплового насоса, где в испарителе хладагента происходит охлаждение конвертированного газа, а конденсаторе фреона осуществляется испарение

конденсата при высокой температуре и давлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник азотчика. Т1/Под ред. Е.Я.Мельникова. М.: Химия, 1986. -512 с.
2. Вакк Э.Г., Шуклин Г.В., Лейтес И.Л. Получение технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеводородов. М.: Галлея-принт, 2011. -480 с.
3. Тимошин Е.С., Морозов Л.Н., Алекперов О.Ю. и др. Анализ энерго-, ресурсоэффективности технологической схемы парокислородной конверсии природного газа в производстве метанола. Хим.технология. 2015, №5, С.317-320
4. Янтовский Е.И., Пустовалов Ю.В. Пароконденсационные теплонасосные установки. М.: Энергоиздат, 1982. -144 с.
5. Холодильная техника и технология/ Под ред. А.В.Руцкого. М.:ИНФРА-М, 2000.-286 с.
6. Томановская В.Ф., Колотова Б.Е. Фреоны, Л.: Химия. 1970. -182 с

Рукопись поступила в редакцию 7.12.2018

**THE USE OF COMPRESSION HEAT PUMP INSTALLATION FOR THE RECOVERY OF
LOW-POTENTIAL HEAT OF THE CONVERTED GAS**

L.N. Morozov, Ye.S. Timoshin, Ye.V. Gribina

The catalytic process of conversion of hydrocarbons is carried out with a large excess of water vapor, so when the converted gas is cooled to a certain temperature, condensation of water vapor begins. The resulting gas condensate containing a small amount of organic substances can be directly transferred to the process steam and returned for the methane steam conversion reaction. In this regard, the scheme of the heat pump compression type is considered, where the working medium is a refrigerant, represented by one of the modifications of freons. The outgoing converted gas heats the refrigerant evaporator chamber, while in the heat pump condenser the gaseous freon is cooled by the boiling gas condensate to form a medium-pressure steam, which is returned to the reforming system. Variations of schemes of connection of the heat pump allow to provide its autonomous work that is by no means connected with factory steam system.

Keywords: steam reforming, heat recovery, heat pump.

References

1. Reference book for azotchika. V.1, ed. by E. Y. Melnikov. M.: Chemistry, 1986. -512 p.
2. Vakk. E. G., Shuklin G. V., Leithes I. L. Production of process gas for the generation of ammonia, methanol, hydrogen and higher hydrocarbons. M.: Halley-print, 2011. -480 p.
3. Timoshin E. S., Morozov L. N., Alekperov O. Yu. et.al. Analysis of energy- and resource efficiency of the technological scheme of natural gas conversion in the production of methanol. Chem.Techn. 2015, № 5, p. 317-320
4. Yantovsky Ye.I., Pustovalov Yu. V. Vapor compression heat pump units. M.: Energoizdat, 1982. -144 p.
5. Refrigeration technique and technology, ed. by A. V. Rutskey. M.: INFRA-M, 2000. -286 p.
6. Tomanovskaya V. F., Kolotova B. Ye. Chlorofluorocarbons, L.: Chemistry. 1970. -182 p.