

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

на тему «Оптимизация способа получения синтез-газа из метана»

Студент

А.И. Антюфеев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

О.Б. Григорьева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

Тольятти 2019

## АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа изложена на 43 страницах., содержит 8 рисунков, 14 таблиц, 5 листов графического материала, использовано 27 источников.

Объектом исследования является установка паровой конверсии природного газа производства аммиака ПАО «ТольяттиАзот».

Ключевые слова: конверсия метана, природный газ, синтез-газ, попутный нефтяной газ, предриформинг, реактор, технологическая схема, технологический расчет

Цель работы: модернизация стадии конверсии природного газа производства аммиака ПАО «Тольяттиазот».

Графическая часть работы выполнена на 6 листах и включает в себя технологическую схему стадии конверсии углеводородов, реактор предриформинга, химизм процесса паровой конверсии углеводородов, таблицы материального и теплового балансов.

Пояснительная записка включает в себя три раздела.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса каталитической конверсии углеводородов, в т.ч. механизм, кинетику процесса, а также требования к качеству сырья.

В технологической части приводится описание технологической схемы процесса паровой конверсии природного газа производства аммиака ПАО «Тольяттиазот». Рассмотрены варианты модернизации процесса.

В расчетной части приведены расчеты материального и теплового балансов для проектируемой установки согласно предложенному способу модернизации.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

## ABSTRACT

The topic of the given graduation work is « Optimization of synthesis gas production from methane ».

This work consists of 43 pages and contains 8 drawing, 14 tables, 27 literary sources and 6 sheets of graphic material.

The object of the study is installation of the natural gas steam conversion ammonia production by TogliattiAzot PJSC.

The objective of the work: modernization of the conversion step of natural gas of the ammonia production by TogliattiAzot PJSC.

The graphic part is completed on 5 sheets and includes hydrocarbon conversion stage technological scheme, pre-reforming reactor, chemical mechanism of the process of hydrocarbons vapor reforming, tables of material and heat balances.

The explanatory note includes three sections.

In the theoretical part, the physicochemical fundamentals of the catalytic conversion of hydrocarbons process, including mechanism, kinetics of the process as well as the raw materials quality requirements.

In the technological part a description of the technological scheme of the conversion of natural gas of the ammonia production by TogliattiAzot PJSC process is shown. Options for modernization the process are considered as well. In the calculation part according to the proposed modernization method material and heat balances calculations for the designed installation are given.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	6
1.1 Физико-химические основы процесса	7
1.1.1 Катализаторы процесса	12
1.1.2 Механизм процесса	14
1.1.3 Кинетика процесса	16
1.2 Характеристика сырья и продуктов процесса	16
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	20
2.1 Описание технологической схемы	20
2.2 Аналитический контроль процесса	21
2.3 Способы модернизации установок первичного риформинга природного газа	22
2.3.1. Модернизация конструкции печи риформинга	22
2.3.2 Новые катализаторы процесса	25
2.3.1 Предриформинг	26
2.4 Выбор способа модернизации	27
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	28
3.1 Материальный баланс процесса	28
3.2 Тепловой баланс	34
3.3 Расчет реактора предриформинга	37
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	40
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	41

## ВВЕДЕНИЕ

Синтез-газ, представляющий собой смесь водорода и монооксида углерода, имеет широкое применение в химической и нефтехимической отраслях. Он является исходным сырьем для производства целого ряда продуктов, таких как аммиак, метанол, продукты синтеза Фишера-Тропша. Синтез-газ используется в качестве восстановителя, например, при восстановлении железной руды.

Ряд ученых видят в нем альтернативу нефтепереработке и переработке каменного угля при получении моторных масел.

Основным сырьем при получении синтез-газа являются природный газ, а также легкие углеводороды, такие как попутный газ и прямогонный бензин. При этом паровая конверсия метана – это основной метод, используемый при переработке природного газа. Перед этой процедурой сырье проходит парциальное окисление и автотермический риформинг.

Целью бакалаврской работы является модернизация процесса конверсии природного газа производства аммиака ПАО «Тольяттиазот».

Данной цели соответствуют следующие задачи:

- 1) изучить физико-химические основы процесса, в том числе химизм и механизм процесса, требования к качеству сырья и продуктов;
- 2) рассмотреть описание действующей установки конверсии природного газа производства аммиака ПАО «ТольяттиАзот»;
- 3) изучить возможности модернизации и интенсификации процесса;
- 4) выбрать способ модернизации;
- 5) провести технологические расчеты.

# 1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Синтез-газом представляет собой смесь монооксида углерода и водорода. В настоящее время его получают из различных видов сырья, но исторически первым в качестве сырья использовали уголь. Сейчас этот список расширен за счет углеводородов, метана, бензина, мазута, попутных газов.

Полученный синтез-газ идет на получение в результате оксосинтеза кислородсодержащих соединений, процессов карбонилирования и карбоксилирования, это основной источник водорода.

Основной метод производства синтез-газа – каталитическая конверсия углеводородного сырья водяным паром при высоких температурах.

Различают три разновидности каталитической конверсии углеводородов: конверсия водяным паром, смесью водяного пара с диоксидом углерода и смесью водяного пара с кислородом (парокислородная конверсия). [1]

Для получения синтез-газа для производства аммиака конверсия метана осуществляется паровым и парокислородным способами.

В основе новых технологических схем выработки синтез-газа для последующего производства аммиака лежит принцип двухстадийной конверсии метана.

На сегодняшний день в промышленности известно несколько схем. В одной из них сначала ведут сероочистку, за которой следует частичная паровая конверсия метана в трубчатой печи. После этого третьим этапом идет полная конверсия метана в печи при введении воздуха. После этого происходит каталитическая конверсия монооксида углерода до диоксида. Пятым этапом углекислый газ удаляется при помощи горячего карбонатного раствора. После этого медно-аммиачным раствором под давлением порядка

300 атм происходит очистка от моноксида углерода. И завершает эту схему синтез аммиака под давлением 350 атм.

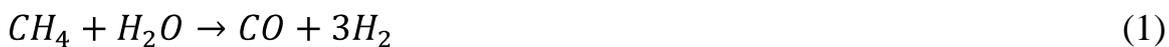
На новых заводах процесс осуществляется под давлением 3-10 атм. Применение давления дает возможность уменьшить размеры оборудования, уменьшить расходы энергии на сжатие синтез-газа, снизить расходные коэффициенты, особенно по пару и охлаждающей воде, и полнее использовать тепло газовых реакций.

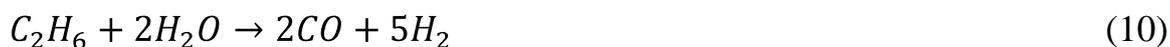
В рассмотренной схеме конверсии метана нет необходимости передавать тепло через металлические стенки, вследствие того, что высокие температуры могут быть достигнуты в конверторах, работающих во второй ступени, из-за введения в них воздуха.

По всей видимости, возможности синтез-газа гораздо шире, и в литературе появляются все новые работы, связанные с процессами синтеза на основе синтез-газа. [2]

## 1.1 Физико-химические основы процесса

Каталитическая конверсия углеводородов представляет собой технологическую комбинацию следующих химических реакций:





Процесс конверсии протекает на никелевом катализаторе.

Наблюдается прямопропорциональная зависимость равновесной концентрации конвертированного газа от температуры, давления процесса и соотношению пар:углерод в исходной конвертируемой смеси. Процесс можно проводить в одну стадию. Однако в ряде случаев его целесообразнее вести в две ступени.

К качеству сырья предъявляются требования, регламентирующие содержания в нем примесей серы, которая отрицательно влияет на каталитический процесс парового риформинга. Содержание серы в сырье после очистки не должно превышать  $5 \cdot 10^{-5}\%$ .

При соответствующих условиях процесс конверсии метана может достигать термодинамического равновесия. Такое состояние характеризуется определенной полнотой превращения метана. Одним из существенных факторов, способствующих конверсии метана, является температура. Чем она выше, тем меньше содержание метана в конечном газе. Избыток водяного пара также способствует более полному превращению метана, однако при этом в конвертированном газе образуется большое количество  $CO_2$ . Значения констант равновесия реакции неполного окисления метана в присутствии водяного пара следующие (таблица 1).

Таблица 1 – Значения констант равновесия

t, °C	lg Kp	$Kp = \frac{P_{CO}P_{H_2}^3}{P_{CH_4}P_{H_2O}}$
400	-4,2416	$5,732 \cdot 10^{-5}$
500	-2,0249	$9,442 \cdot 10^{-3}$
600	0,2985	$5,029 \cdot 10^{-1}$
700	1,0842	12,14
800	2,2159	164,4
900	3,1584	1440

Если работать с двух-трехкратным количеством водяного пара, считая от теоретически необходимого, то уже при температурах 650-750°C можно ожидать достаточно полное превращение углеводородов.

Применение высокоактивных катализаторов дает возможность работать в этом температурном интервале. Однако при наличии в сырье углеводородов высшего порядка может образовываться сажа.

Чем выше температура процесса, тем меньше влияние на степень конверсии метана оказывают давление и разбавление паром. При температурах выше 1200°C метан конвертирует практически полностью, даже при давлении в 10 МПа. На рис. 1 представлена зависимость состава газовой смеси от температуры процесса.

При паровой конверсии метана в зависимости от условий отношение пар:газ лежит в пределах (2:1)-(8-1). Влияние данного соотношения компонентов исходной смеси на равновесное содержание метана в реакционном газе представлено на рис. 2. [3]

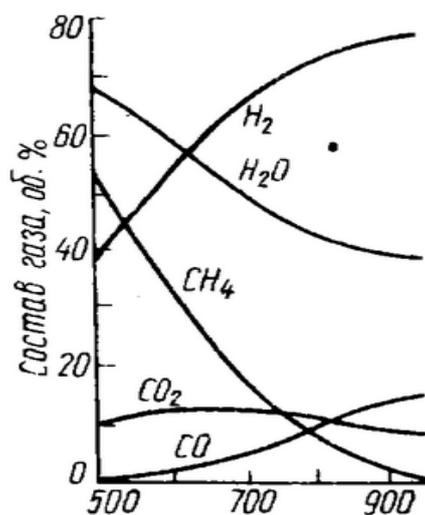


Рисунок 1 – Равновесный состав газа при паровой конверсии метана,  
 $P = 3 \text{ МПа}$

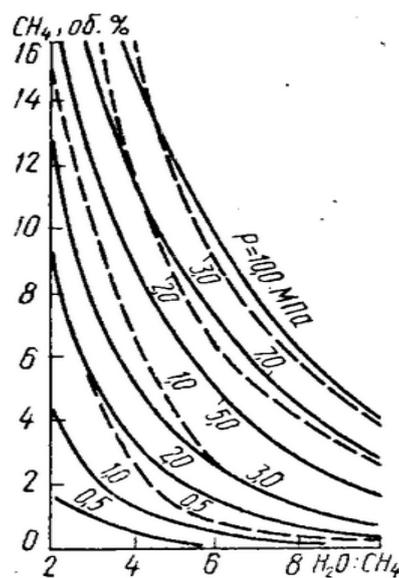


Рисунок 2 – Зависимость равновесного содержания метана от  
 отношения пар:газ при температуре 827 (—) и 727°C (---)

Равновесие реакции конверсии метана водяным паром, как реакции эндотермической, с ростом температуры смещается в сторону образования  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , а с ростом давления в обратную сторону, т.е. в сторону образования метана. Однако для заданного давления и температуры превращения метана возрастает с ростом содержания пара в исходной газовой смеси (рис. 3).

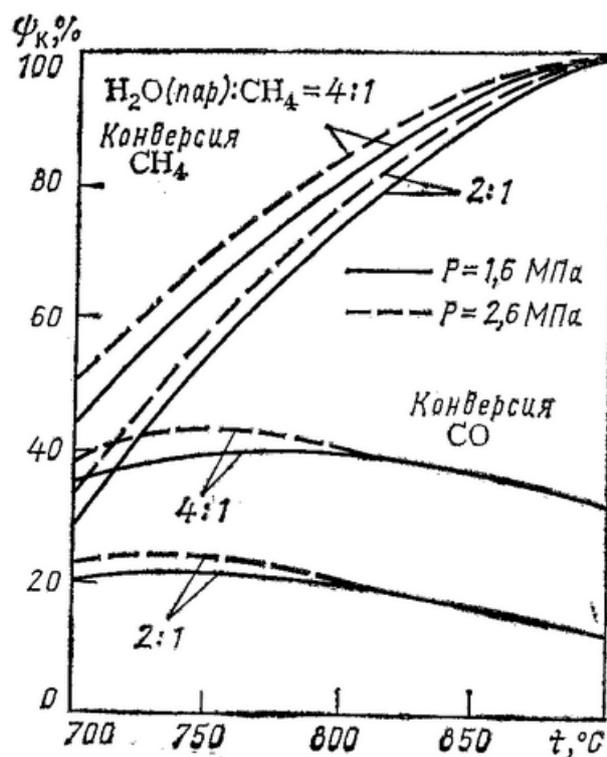


Рисунок 3 – Зависимость полноты конверсии метана и  $\text{CO}$  от температуры

На этом рисунке одновременно видно, как с ростом температуры падает полнота конверсии  $\text{CO}$  водяным паром – реакции экзотермической.

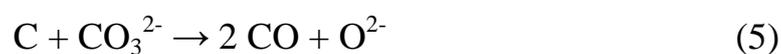
И хотя давление оказывает отрицательное воздействие на превращение метана, наблюдается постоянный рост используемого давления в промышленных процессах паровой конверсии метана. Проведение процесса при повышенных давлениях снижает расходы на компрессию полученного синтез-газа, затраты на изготовление аппаратуры, улучшает условия теплопередачи. Развитие этого процесса ограничивается в основном прочностью металла реакционных труб, работающих в жестких условиях высоких температур. [4]

### 1.1.1 Катализаторы процесса

Наиболее активными в процессе конверсии метана являются нанесенные никелевые катализаторы. К сожалению, данные каталитические системы склонны к процессу закоксовывания в процессе конверсии. Существует несколько способов борьбы с углеотложениями, одним из которых является подавление отложения кокса на никеле с помощью пассивации серой [5]. Использование серы значительно снижает образование больших количеств отложений угля на поверхности никелевого катализатора, при этом незначительно ингибируя реакцию (2).

Катализатор, представляющий собой никель, нанесенный на основной носитель, менее подвержен процессу углеотложения. Например, никелевые катализаторы, в качестве носителей которых используются оксиды магния, кальция, марганца или циркония, устойчивы к процессу коксообразования и при этом обладают высокими эксплуатационными показателями в сравнении с никелем, нанесенным на оксид алюминия, который проявляет высокую активность в начале своей эксплуатации.

В работе [6] сообщается, что коксообразование протекает со значительно меньшей скоростью в случае, если носитель характеризуется высокой основностью по Льюису. Например, на высокоосновных носителях CaO, MgO, TiO<sub>2</sub> протекает обратная реакция Будуара, когда адсорбированный оксид углерода (IV) вступает в реакцию с углеродом:



В каталитических системах, содержащих в качестве носителей, например, оксид алюминия, могут применяться щелочные добавки. По-видимому, образование не слишком стабильных карбонатов облегчает их взаимодействие с углеродом.

Японские исследователи разработали стойкий к углеотложениям катализатор, представляющий собой систему Ni<sub>0,03</sub>Mg<sub>0,97</sub>O, полученную

соосаждением солей никеля и магния [7]. При этом полученная каталитическая система соответствует по своей активности нанесенному катализатору такого же состава (3%NiO/MgO).

В работе [8] приводится описание катализатора общей формулой  $5\%Ni/CaO \cdot Al_2O_3$ . Данный катализатор может быть получен путем осаждения никеля на носитель с общей формулой  $CaAl_2O_4$ . Данный катализатор обладает большей активностью и меньшей склонностью к углеотложениям по сравнению с каталитической системой, полученной смешением солей никеля, кальция и алюминия. Это связано прежде всего с различием в количествах никеля на поверхности катализатора.

В источнике [9] описывается возможность снижения коксообразования на поверхности катализатора  $Ni/Al_2O_3$  и увеличение его активности путем осаждения углерода на поверхности катализатора с последующим удалением его реакцией с диоксидом углерода.

Согласно исследованию [10], высокая пористость никелевых катализаторов, использующих в качестве носителей оксид алюминия, кремния или магния, способствует повышению активности катализатора.

В качестве катализатора паровой конверсии природного газа производства аммиака на ОАО «ТоАз» применяются каталитические системы НИАП 03-01. Катализатор представляет собой промотированный оксид никеля, нанесенный на термостойкие пористые корундовые цилиндрические гранулы с двояковыпуклыми торцами и семью каналами.

Особая форма гранул катализатора позволяет снизить перепад давления по трубчатой печи, снизить температуру труб, повысить нагрузку по природному газу [11].

Характеристика катализатора НИАП 03-01 представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Характеристика НИАП 03-01

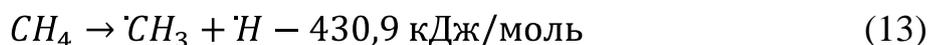
Внешний вид	Гранулы цилиндрической формы с двояковыпуклыми торцами и семью отверстиями
Размеры, мм диаметр наружный диаметр отверстий высота	 16,5 ± 0,5 3,1 ± 0,2 14,0 ± 0,5
Насыпная плотность, кг/дм <sup>3</sup>	1,0 ± 0,1
Механическая прочность: Разрушающее усилие при раздавливании по образующей, Н, не менее	400
Массовая доля оксида никеля, %, не менее	11,0
Термостойкость, нагрев 1000°С – охлаждение – воздух, число теплосмен, не менее	20

### 1.1.2 Механизм процесса

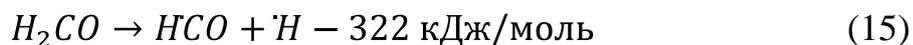
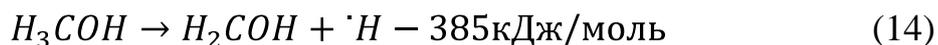
Конверсия метана парами воды до водорода и окиси углерода описывается следующим уравнением (1).

Данный процесс протекает по монорадикальному цепному механизму.

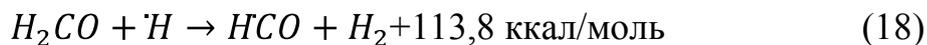
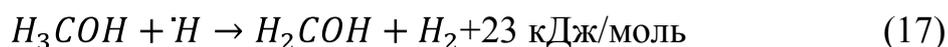
Инициирование процесса происходит за счет реакции термического разложения метана:



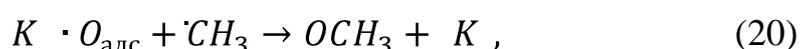
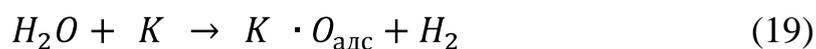
Медленными стадиями данного механизма являются также реакции:



Эти реакции могут ускоряться на поверхности твердого тела или же при взаимодействии метана, метанола и формальдегида с атомарным водородом по следующим уравнениям:



Протекание реакции взаимодействия метана с парами воды в присутствии катализаторов, следует, сиюю сложную стадию образования и разложения метанола, по реакциям:



где [K] – катализатор.

Основная цепь монорадикального цепного неразветвленного механизма взаимодействия метана с парами воды протекает по следующей схеме:



Погрешность в тепловых эффектах реакций 1 и 14 составляет 0,4 ккал/моль, что является вполне допустимым при недостаточно точных значениях энергии разрыва связей в радикалах. [12]

### 1.1.3 Кинетика процесса

Согласно результатам исследований А.Г. Лейбуш и М.А. Людковской, полученным при атмосферном давлении на никелевом катализаторе, активированном  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , скорость конверсии метана парами воды определяется уравнением:

$$-\frac{dP_{\text{CH}_4}}{d\tau} = \frac{k \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{10P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (29)$$

Энергия активации, вычислена по уравнению Аррениуса, составляет 22,7 ккал/моль. В то же время исследования кинетики конверсии метана парами воды другими исследователями позволили описать скорость данного процесса кинетическим уравнением, по виду несколько отличающимся от вышеприведенного:

$$-\frac{dP_{\text{CH}_4}}{d\tau} = \frac{k \cdot P_{\text{CH}_4}}{1 + \frac{a \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} + b \cdot P_{\text{CO}}} \quad (30)$$

где при температуре  $800^\circ\text{C}$   $a = 0,5$ ,  $b = 2,0 \text{ атм}^{-1}$ ; при  $900^\circ\text{C}$   $a = 0,5$ ,  $b = 2,0 \text{ атм}^{-1}$ .

Энергия активации при этом составляла 31 ккал/моль. Это уравнение выведено при изучении реакции на никелевой фольге и маловероятно, что оно будет справедливо для стандартного катализатора типа ГИАП.

В условиях конверсии метана парами воды при температуре  $600-800^\circ\text{C}$ , давлении до 40 атм и соотношении пар:метан, равном 0,5-4, на катализаторе ГИАП-3, содержащем в качестве носителя 94% оксида алюминия, 5% никеля и 1% оксида алюминия в качестве активированного слоя, образовавшегося в результате прокалывания и восстановления солей никеля и алюминия, нанесенных на исходный носитель, порядок по метану был равным единице, по окиси углерода нулю. Скорость процесса метана с учетом обратной реакции описывается уравнением:

$$-\frac{dP_{\text{CH}_4}}{d\tau} = \frac{k \cdot P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}} \cdot \left( 1 - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (31)$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $K_p$  – константа равновесия.

Значения константы скорости реакции при температуре  $700^\circ\text{C}$  и соотношении пар:газ=2:1 показывают, что в исследуемом интервале она не зависит от давления (таблица 3).

Таблица 3 – Зависимость константы скорости от давления

P, ат	2	6	11	16	26	41
$K, \text{ат} \cdot \text{сек}^{-1}$	32,2	30,0	33,0	29,9	31,8	32,2

Средняя константа скорости равна 31,6.

Энергия активации составляла 21,7 ккал/моль. Зависимость константы скорости от температуры может быть обобщена уравнением Аррениуса:

$$\lg k = 6,3 - \frac{4720}{T} \quad (32)$$

При различных температурах, соотношении пар:газ=2:1 и давлении 26 атм константа скорости реакции имеет следующие численные значения (таблица 4).

Таблица 4 – Зависимость константы скорости от температуры

t, °C	600	650	700	750	800
$K, \text{ат} \cdot \text{сек}^{-1}$	7,55	16,8	29,5	52,8	81,0

С уменьшением соотношения пар:газ ниже 1,2 ( $P=26$  ат,  $t=700^\circ\text{C}$ ) константа скорости начинает уменьшаться, что указывает на нецелесообразность уменьшения этого соотношения ниже оптимального (таблица 5).

Таблица 5 – Зависимость константы скорости от соотношения реагентов

$\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$	4	3.2	2	1.2	1	0.8
$K, \text{ат} \cdot \text{сек}^{-1}$	32.0	31.8	31.8	31.6	29.0	23.0

Скорость процесса контролируется взаимодействием метана с адсорбированным на катализаторе кислородом и тормозится десорбирующимся водородом. [13]

## 1.2 Характеристика сырья и продуктов процесса

Сырьем процесса является природный газ, требования к которому приведены в табл. 6.

Таблица 6 – Характеристика сырья процесса

Наименование сырья, материалов и полупродуктов	Показатели по стандарту обязательные для проверки	Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями	Примечание
1. Природный газ Состав расчетный, в % объем. CH <sub>4</sub> - 94,47 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - 3,0 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> - 0,6 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> - 0,24 C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> - 0,1 C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> - 0,09 CO <sub>2</sub> - 0,6 H <sub>2</sub> - 0,9 Теплотворная способность - 8810 ккал/ нм <sup>3</sup> (при нормальных условиях)	Общее содержание серосоединений (в пересчете на серу), в том числе: -органических соединений, содержащих серу (в пересчете на серу), мг/м <sup>3</sup> -сероводорода ( в пересчете на серу) -содержание газового конденсата (жидкие углеводороды), в мг/м <sup>3</sup> Механические примеси, в мг/м <sup>3</sup>  Давление на входе: -при работе с компрессором природного газа; -при работе на газе высокого давления (ГВД) Температура	не более 80  не более 60  не более 20  не более 15 не более 1  1,0 – 1,2 МПа (10 - 12 кгс/см <sup>2</sup> ) 4,4 – 5,1 МПа (44-51 кгс/см <sup>2</sup> ) (-)40÷(+ )40°С	Состав (% об.): CH <sub>4</sub> 83,24 - 98,76 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 0,15 - 5,00 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 0,06 - 1,50 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 0,02 - 0,70 C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> 0,00 - 0,50 CO <sub>2</sub> - 0,08 - 3,50 N <sub>2</sub> - 0,00 - 5,00 H <sub>2</sub> - 0,00 - 0,56 Q - 8810 ккал/м <sup>3</sup>

Согласно данным регламента продуктом неполной паровой каталитической конверсии является газ, состав которого представлен в таблице 7. В составе не учитывается вода.

Таблица 7– Состав газа после печи риформинга

Компоненты	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	CH <sub>4</sub>
Содержание, % об.	9,97	9,39	69,24	1,42	0,01	9,97

## 2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Описание технологической схемы

Стадия паровой конверсии природного газа:

Газовая смесь, очищенная до содержания серы не более 0,5 мг/м<sup>3</sup>, с температурой 350 ÷ 390 °С и давлением не более 3,7 МПа (37 кгс/см<sup>2</sup>) направляется на конверсию метана, в трубчатую печь поз. 107.

Перед трубчатой печью газовая смесь смешивается с водяным паром до соотношения пар : газовая смесь, равного 3,1 ÷ 3,4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, что соответствует соотношению пар : природный газ - 3,6 ÷ 4,0 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

Недопустимо снижение соотношения пара : газ менее 2,7 : 1 из-за возможного выделения углерода, который отлагается на поверхности катализатора и разрушает катализатор.

После смешения с паром парогазовая смесь поступает в подогреватель, расположенный в конвекционной камере трубчатой печи (БТА), где за счет тепла дымовых газов нагревается до температуры не выше 520 °С.

Нагретая парогазовая смесь распределяется по реакционным трубам, расположенным в радиантной камере трубчатой печи поз. 107.

В реакционных трубах, на никелевых катализаторах, при температуре на выходе 760 ÷ 830 °С и объемной скорости 1790 час<sup>-1</sup> осуществляется процесс конверсии природного газа с паром по реакциям (1-11).

Тепло, необходимое для процесса конверсии метана, подводится к трубам в камере радиации за счет сжигания топливного газа в потолочных горелках печи. После реакционных труб конвертированная парогазовая смесь проходит коллектор и подъемные трубы, где дополнительно нагревается до температуры не более 860 °С и затем по футерованному трубопроводу поступает в конвертор метана II ступени поз. 110.

Остаточное содержание метана в газе после трубчатой печи составляет 9 ÷ 11 % и регистрируется на щите ЦПУ автоматическим газоанализатором.  
[11]

## 2.2 Аналитический контроль процесса

Аналитический контроль процесса представлен в табл. 5.

Таблица 5 – Аналитический контроль [15]

№ п/п	Место отбора	Частота отбора	Норма контроля	Метод контроля
1	Трубопровод газовой смеси перед подогревателем поз.103	1.1 раз в сутки 2.1 раз в месяц 3.1 раз в месяц	1.H <sub>2</sub> - 2,5-4,0% 2.H <sub>2</sub> S в пересчете на серу н/б 20 мг/нм <sup>3</sup> 3.S-органическая(в пересчете на серу)н/б 60 мг/нм	1.Хроматографический 2.Фотоколориметрич. 3.Фотоколориметрич.
2	Трубопровод газовой смеси после аппарата поз.105	1.по требованию	1.Сернистые соединения 1.1 Органические (меркаптаны+дисульфиды) в пересчете на серу 0-0,5мг/нм <sup>3</sup> 1.2 H <sub>2</sub> S в пересчете на серу 0-80мг/нм <sup>3</sup>	1.Фотоколориметрич.
3	Трубопровод газовой смеси после аппаратов поглощения	1.по требованию	1.H <sub>2</sub> S в пересчете на серу н/б 0,5 мг/нм <sup>3</sup>	1.Фотоколориметрич.
4	Трубопровод дымовых газов из поз.103	1.1 раз в месяц 2.1 раз в месяц 3.1 раз в месяц	1.CO -не более 50,2мг/нм <sup>3</sup> 2.NO <sub>2</sub> -не более 70,27мг/нм <sup>3</sup> 3.NO -не более 11,4 мг/нм <sup>3</sup>	1.Хроматографический 2.Хроматографический 3.Хроматографический
5	Трубопровод отпарного газа перед HCV-103	1.по требованию	1.CO <sub>2</sub> - 18-18,5%об. 2.NH <sub>3</sub> - 15-16% об. 3.H <sub>2</sub> - 3-4 % об. 4.N <sub>2</sub> - 0,5 % об. 5.(O <sub>2</sub> +Ar) -0,01-0,02% 6.CH <sub>3</sub> OH - 2-2,5% об. 7.H <sub>2</sub> O - 60%	Хроматографический
6	Кон.газ после трубчатой печи поз.107	1.1 раз в смену 2.2 раза в месяц полный состав	1.CH <sub>4</sub> - 9 - 12 % об. 2.CO <sub>2</sub> - 8 - 10 % об. CO - 9 - 11 % об. H <sub>2</sub> - 67- 71 % об.	Хроматографический

## 2.3 Способы модернизации установок первичного риформинга природного газа

Все способы по повышению производственной мощности установок первичного риформинга можно разделить на три группы:

1. Способы, предусматривающие замену конструкции основных аппаратов;
2. Применение новых каталитических систем и оптимизация режимов работы установки;
3. Способы, заключающиеся в изменении технологической схемы процесса (добавление дополнительной аппаратуры или ее устранение, изменение направления и числа потоков и т.д.);

### 2.3.1. Модернизация конструкции печи риформинга

В патенте [16] приводится описание новой печи риформинга, характеризующейся сплошной зоной нагрева.

Описываемая конструкция печи представлена на рис. 4.

Печные трубы, заполненные никелевым катализатором, образуют внутри печи несколько параллельных рядов. Тепло, необходимое для проведения паровой конверсии природного газа, подводится к реакционным трубам путем использования длинномерных пористых горелок, расположенных между рядами трубных реакторов.

Конструкция печи предусматривает наличие байонетных труб (1) и пористых горелок (2). В конфигурации, показанной на рис. 4, трубы не доходят до пода печи и находятся над вытяжными трубами (4) для удаления

дымовых газов, тогда как горелки (2) доходят до уровня под каналами (3) подачи воздуха.

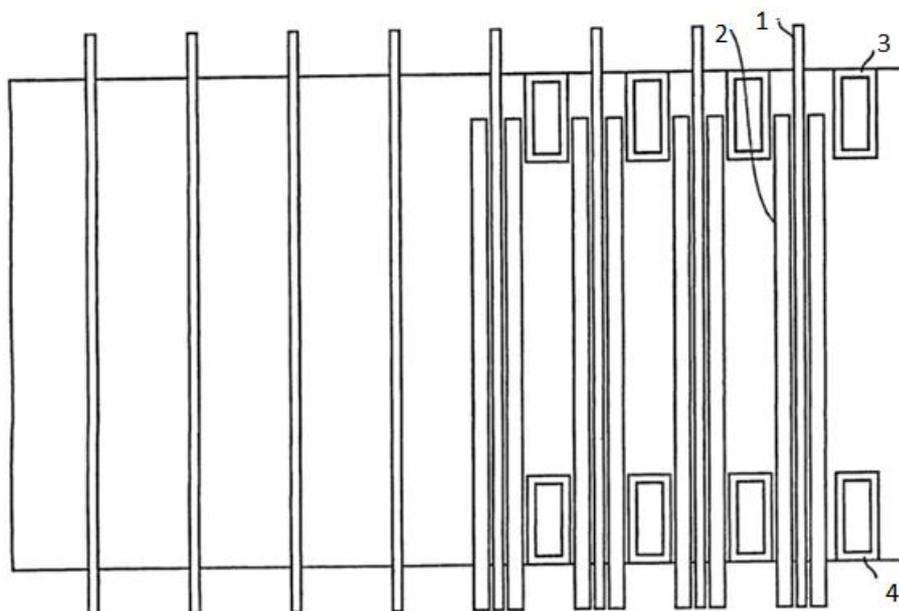


Рисунок 4 – Печь парового риформинга природного газа, оснащенная пористыми горелками:

- 1 – трубы, заполненные катализатором; 2 – пористая длинномерная горелка;  
3 – каналы подачи воздуха; 4 – вытяжные трубы

Преимуществом описываемой конструкции по сравнению с используемой на ПАО «Тольяттиазот» являются меньшие габариты, что связано с расположением реакционных труб на расстоянии менее чем 1 м. При использовании обычных горелок данное расстояние составляет около двух метров. Таким образом, производительность установки может быть повышена вдвое.

Пламя, получаемое в результате горения (рис. 5), остается изолированным в непосредственной близости от пористого цилиндрического элемента, поэтому достаточно небольшого расстояния порядка 500 мм и предпочтительно порядка 400 мм между горелкой и трубами с катализатором, чтобы избежать любой возможности появления горячих точек.

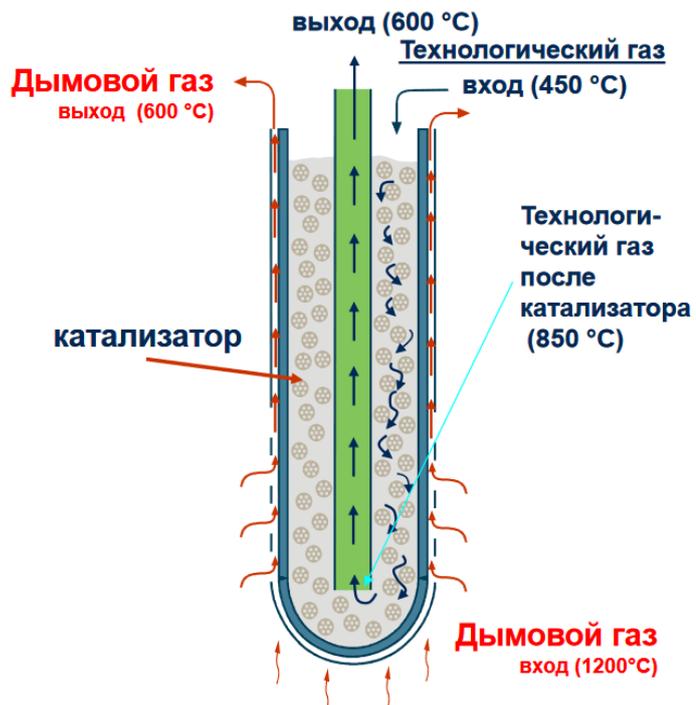


Рисунок 5- Вид сбоку типового расположения горелок и нагреваемых труб в печи парового риформинга в соответствии с настоящим

На рис. 6. представлено устройство печи, разработанной фирмой Haldor Topsoe.

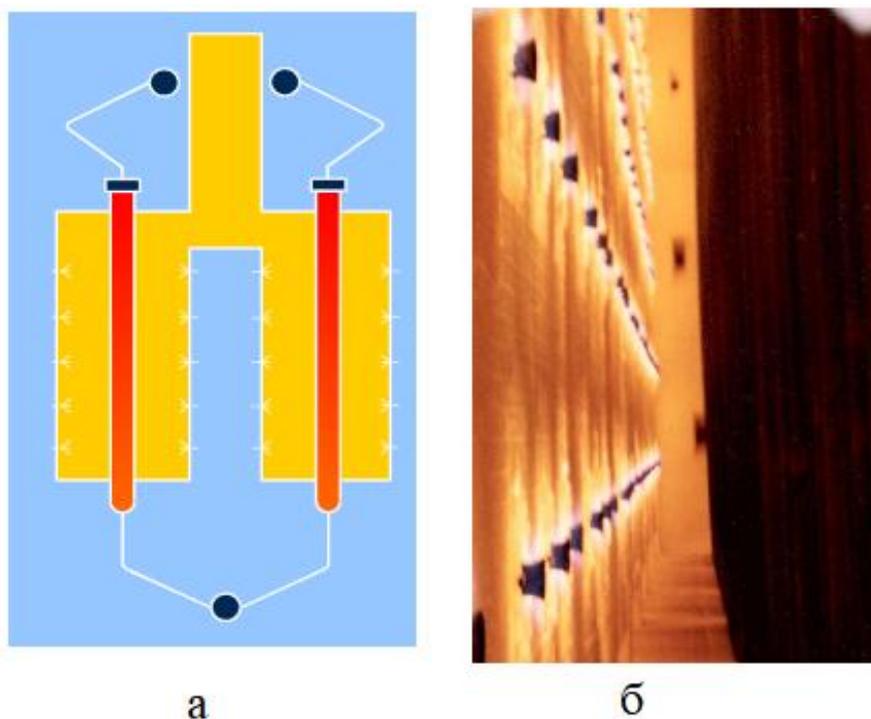


Рисунок 6 – Конструкция печи риформинга фирмы Haldor Topsoe:

а – конструкция печи с излучающими стенами; б – внутреннее устройство

Данная конструкция обладает рядом преимуществ:

- Эффективное использование энергии на конверсию;
- Направление пламени в стену исключает заброс пламени на трубы;
- Противоток технологического и дымового газа. [17].

### 2.3.2 Новые катализаторы процесса

Новейшим катализатором паровой конверсии углеводородов по изобретению [10] является многослойной композицией, включающей последовательно расположенные на металлическом носителе слои: буферный, состоящий из оксида, выбранного из группы  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  или их комбинации, межфазный состава, мас. %: BaO - 1,  $La_2O_3$  - 1,5,  $Al_2O_3$  до 100, каталитически активный состава, мас. %: 1 - BaO, 1,5 -  $La_2O_3$ , 5 - Rh,  $Al_2O_3$  до 100.

Способ приготовления катализатора паровой конверсии включает последовательное нанесение на металлический носитель буферного слоя, межфазного слоя и каталитически активного слоя. Нанесение слоев осуществляют путем мелкодисперсного капельного распыления с последующей термообработкой соответствующих растворов и суспензий.

Способ паровой конверсии углеводородов осуществляют с использованием катализатора паровой конверсии по реакции:  $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 + 226 \text{ кДж/моль}$  при мольном соотношении  $H_2O/C$ , равном 2,4-2,6, температуре 600-900°C, давлении 140000-774000 Па и времени контакта парогазовой смеси с катализатором 0,02-0,12 с.

Технический результат заключается в получении катализатора конверсии углеводородов с повышенной активностью, стабильностью и устойчивостью к коксообразованию в условиях эксплуатации при высоких температурах.

На рис. 7. представленные данные об активности описываемого катализатора в процессе конверсии метана.

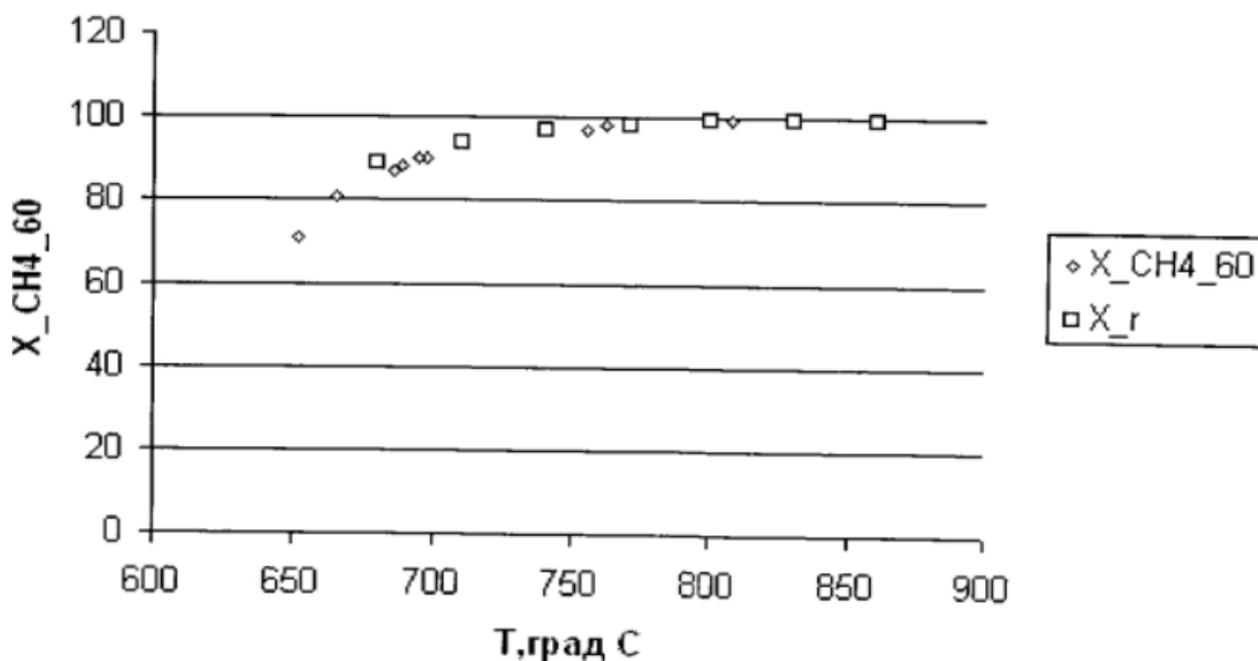


Рисунок 7 – Влияние температуры на каталитический процесс

### 2.3.1 Предриформинг

Следующим вариантом модернизации технологической схемы может стать установка реактора предриформинга перед печью паровой конверсии природного газа. Процесс предриформинга осуществляется в адиабатических реакторах и позволяет использовать в качестве сырья процесса газы с высоким содержанием тяжелых компонентов. Назначение процесса предриформинга – превращение высших углеводородов сырья в метан. Также в процессе протекают следующие реакции: метанирование и конверсия CO.

## 2.4 Выбор способа модернизации

В данной работе предлагаем установку дополнительного реактора предриформинга, предназначенного для переработки попутного нефтяного газа в метан.

Описание стадии предриформинга:

Очищенное сырье смешивается с перегретым паром и нагревается дымовыми газами печи риформинга до  $T \approx 500^\circ\text{C}$ . Далее направляется в реактор предриформинга, где происходит конверсия тяжелых углеводородов в метан на никелевом катализаторе. Давление в процессе поддерживается 3-5 Мпа, температура в реакторе  $550^\circ\text{C}$ , соотношение пар:газ 5.

Такие параметры процесса обеспечивают практически полную конверсию углеводородов попутного газа в метан.

### 3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

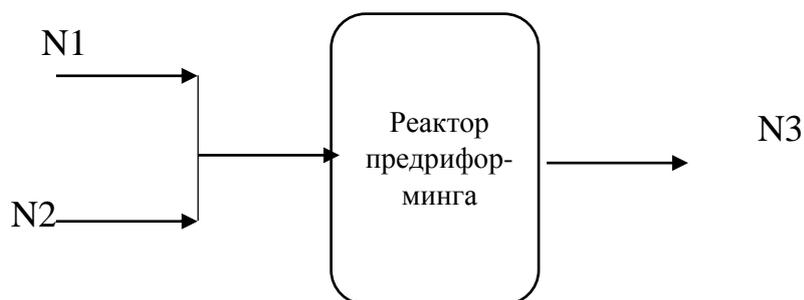
#### 3.1 Материальный баланс процесса

Исходные данные к расчету:

1. Состав природного газа, поступающего на стадию конверсии, представлен в табл. 6;
2. Соотношение водяной пар : природный газ в парогазовой смеси на входе в печь составляет 5 : 1;
3. Конверсия этана составляет 98%
4. Производительность установки по синтез-газу  $\Pi=25000$  кг/ч;

Таблица 6 – Состав природного газа

Компонент	Содержание, % об.
CH <sub>4</sub>	4,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	12,2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	67,2
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	16,2



N1 – попутный нефтяной газ, прошедший предварительную сероочистку; N2 – водяной пар; N3 – частично конвертированный газ

Рисунок 8 – Схема материальных потоков

Для дальнейшего расчета состава газовой смеси переведем объемные доли (мольные доли) в массовые. Для этого примем, что расход газа на входе из реактора равен 100 кмоль/ч. Для перевода мольного расхода в массовый используют формулу [20-23]:

$$N_i = n_i \cdot M_i, \quad (32)$$

где  $N_i$  – массовый расход компонента, кг/ч;

$n_i$  – мольный расход компонента, кмоль/ч;

$M_i$  – молярная масса компонента, кг/кмоль.

Для расчета массовой доли компонента в смеси используют формулу:

$$W_i = \frac{N_i}{N_{\text{общ}}} \cdot 100\%, \quad (33)$$

где  $W_i$  – массовая доля компонента, % масс.;

$N_{\text{общ}}$  – массовый расход всего потока, содержащего искомым компонент, кг/ч.

Результаты расчета массового состава газа, на выходе из печи представлен в табл. 9.

Таблица 9 – Результат расчета массовых долей компонентов конвертированного газа

Компонент	об.%	кмоль/ч*	кг/кмоль	кг/ч	% масс.
CH <sub>4</sub>	4,4	4,4	16	70,4	1,62
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	12,2	12,2	30	366	8,45
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	67,2	67,2	44	2956,8	68,24
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	16,2	16,2	58	939,6	21,69
Итого:	100	100		4332,8	100

\* расчет ведется на 100 кмоль реакционной смеси

В перерасчете на 25000 кг/ч состав исходного газа будет представлен следующим образом (табл. 10):

Таблица 10– Состав потока N1

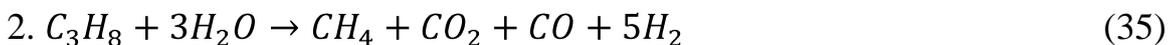
Компонент	кмоль/ч	кг/кмоль	кг/ч	% масс.
CH <sub>4</sub>	25,313	16	405,00	1,62
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	70,417	30	2112,50	8,45
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	387,727	44	17060,00	68,24
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	93,491	58	5422,50	21,69
Итого:	576,948		25000,00	100

Количество потока N2:

$$n_2 = 5 \cdot n_1$$

$$n_2 = 5 \cdot 576,948 = 2884,74 \text{ кмоль/ч}$$

В реакторе предрифформинга протекают следующие реакции:



Рассмотрим реакцию 1:

- количество прореагировавшего этана:

$$n_{C_2H_6} = 0,98 \cdot n_{C_2H_6}^1$$

$$n_{C_2H_6} = 0,98 \cdot 70,41 = 69,01 \text{ кмоль/ч}$$

- количество вступившего в реакцию водяного пара

$$n_{ВП} = \frac{3 \cdot n_{C_2H_6}}{2}$$

$$n_{ВП} = \frac{3 \cdot 69,01}{2} = 207,03 \text{ кмоль/ч}$$

- количество метана

$$n_{CH_4} = n_{C_2H_6} = 69,01 \text{ кмоль/ч}$$

- количество углекислого газа

$$n_{CO_2} = \frac{2n_{C_2H_6}}{2} \quad (37)$$

$$n_{CO_2} = \frac{69,01}{2} = 34,50 \text{ кмоль/ч}$$

- количество монооксида углерода

$$n_{CO} = \frac{n_{C_2H_6}}{2} \quad (38)$$

$$n_{CO} = \frac{n_{C_2H_6}}{2} = 34,50 \text{ кмоль/ч}$$

- количество водорода

$$n_{H_2O} = \frac{5 \cdot n_{C_2H_6}}{2} \quad (39)$$

$$n_{H_2O} = \frac{5 \cdot 69,01}{2} = 172,525 \text{ кмоль/ч}$$

Аналогичным образом рассчитываются остальные реакции. Результаты расчеты сведены в табл. 11.

Таблица 11 – Расчет количества продуктов реакций

№	УВ	$H_2O$	$CH_4$	$CO_2$	$CO$	$H_2$
1	69,01	103,52	69,01	34,51	34,51	172,53
2	387,73	1163,18	387,73	387,73	387,73	1938,64
3	93,49	280,47	186,98	93,49	93,49	373,96
Итого:		1547,17	643,72	515,72	515,72	2485,12

Количество воды, уходящей в составе потока N3:

$$n_{H_2O}^3 = n_2 - n_{ВП} \quad (40)$$

$$n_{H_2O}^3 = 2884,74 - 1547,17 = 1337,57 \text{ кмоль/ч}$$

Количество этана в потоке N3:

$$n_{C_2H_6}^3 = n_{C_2H_6}^1 - n_{C_2H_6} \quad (41)$$

$$n_{C_2H_6}^3 = 70,417 - 69,01 = 1,407 \text{ кмоль/ч}$$

Количество метана в потоке N3:

$$n_{CH_4}^3 = n_{CH_4}^1 + n_{CH_4} \quad (42)$$

$$n_{CH_4}^3 = 25,313 + 643,72 = 669,033 \text{ кмоль/ч}$$

Материальный баланс процесса предриформинга представлен в табл.

12.

Таблица 12 – Материальный баланс процесса

Приход	кмоль/ч	кг/ч	% мас.	Расход	кмоль/ч	кг/ч	% мас.
CH <sub>4</sub>	25,31	405,00	0,53	CH <sub>4</sub>	669,03	10704,53	13,92
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	70,42	2112,50	2,75	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,41	42,21	0,05
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	387,73	17060,00	22,18	CO <sub>2</sub>	515,72	22691,68	29,50
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	93,49	5422,50	7,05	CO	515,72	14440,16	18,77
H <sub>2</sub> O	2884,74	51925,32	67,50	H <sub>2</sub>	2485,12	4970,24	6,46
				H <sub>2</sub> O	1337,57	24076,26	31,30
	3461,69	76925,32	100,00		5524,57	76925,08	100,00

## 2.2 Тепловой баланс

Исходные данные к расчету:

1. Данные материального баланса (табл. 5);
2. Температура смеси на входе в реактор 550°C;
3. Температура смеси на выходе из него 550°C;
4. Тепловой эффект основной реакций частичной конверсии гомологов метана носит экзотермичный характер и практически равен 0. Принимаем  $q=0$  кДж/моль [19].

Основное уравнение теплового баланса процесса:

$$Q_{\text{вх}} + Q_{\text{т/н}} = Q_{\text{вых}} + Q_{\text{потерь}}, \quad (43)$$

где  $Q_{\text{вх}}$  – физическое тепло компонентов реакционной смеси на входе в печь;

$Q_{\text{т/н}}$  – тепло, подводимое в зону реакции теплоносителем;

$Q_{\text{р}}$  – теплота эндотермической реакции;

$Q_{\text{вых}}$  – физическое тепло компонентов реакционной смеси на выходе из нее;

$Q_{\text{потерь}}$  – потери тепла [24-25].

Физическое тепло реагентов и продуктов процесса рассчитывается по формуле:

$$Q_i = n_i \cdot c_i \cdot t, \quad (44)$$

где  $Q_i$  – теплота  $i$ -го компонента, кДж/ч;

$n_i$  – мольный расход  $i$ -го компонента, кмоль/ч;

$c_i$  – молярная теплоемкость  $i$ -го компонента, кДж/кмоль·К;

$T$  – температура, °С.

Теплоемкости исходных веществ при данной температуре рассчитываются по формулам:

$$C_p = a + bT + c/T^2 \quad (45)$$

или

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^2 \quad (46)$$

Результаты расчетов теплоемкостей исходных веществ и продуктов процесса приведены в табл. 13.

Таблица 13– Расчет теплоемкостей компонентов

	Коэффициент				Теплоемкость, Дж/моль·К	
	a	b·10 <sup>3</sup>	c·10 <sup>6</sup> / c·10 <sup>-5*</sup>	d·10 <sup>9</sup>	C <sub>p</sub> при T=773K	C <sub>p</sub> при T=823K
CH <sub>4</sub>	17,45	60,46	1,117	-7,20	61,53	63,95
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4,196	154,6	-89,09	16,82	78,24	80,46
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3,305	235,9	-117,6	22,68	125,86	130,44
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,469	385,4	-198,9	39,97	198,00	205,21
CO	28,41	4,10	-0,46		31,50	31,72
CO <sub>2</sub>	44,14	9,04	-8,53		49,70	50,32
H <sub>2</sub>	27,28	3,26	0,502		29,88	30,04
H <sub>2</sub> O	30	10,71	0,33		38,33	38,86

\* c·10<sup>6</sup> – для органических веществ; c·10<sup>-5</sup> – для неорганических веществ;

Расчет физического тепла компонентов реакционной смеси представлен в табл. 14.

Таблица 14 – Расчет физического тепла компонентов

	Входящий поток при T=773K			Выходящий поток при T=823K		
	n, кмоль/ч	C <sub>p</sub> , кДж/моль*К	Q, кДж/ч	n, кмоль/ч	C <sub>p</sub> , кДж/моль*К	Q, кДж/ч
CH <sub>4</sub>	25,31	61,53	778662,15	669,03	63,95	23531457,68
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	70,42	78,24	2754830,40	1,41	80,46	62396,73
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	387,73	125,86	24399848,90			
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	93,49	198,00	9255510,00			
CO				515,72	31,72	8997251,12
CO <sub>2</sub>				515,72	50,32	14273066,72
H <sub>2</sub>				2485,10	30,04	41059152,64
H <sub>2</sub> O	2884,74	38,33	55286042,10	1337,60	38,86	28587883,61
Итого			92474893,55			116511208,50

Потери тепла реактора составляют от 3 до 5% от прихода. Принимаем 3%. Найдем тепло, подводимое продуктами сгорания топочного газа:

$$92474893,55 + Q_{\frac{m}{n}} = 116511208,50 + (92474893,55 + Q_{m/n}) \cdot 0,03$$

$$0,97 \cdot Q_{\frac{m}{n}} = 26810561,75$$

$$Q_{\frac{m}{n}} = 27639754,39 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла:

$$Q_{\text{потерь}} = 0,03 \cdot 92474893,55 + 27639754,39 = 3603439,44 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс процесса представлен в табл. 15.

Таблица 15– Тепловой баланс процесса

Приход	кДж/ч	%	Расход	кДж/ч	%
Физическое тепло компонентов исходной смеси, $Q_{вх}$	92474893,55	76,99	Физическое тепло компонента продукта конверсии, $Q_{вх}$	116511209	97
Подвод тепла перегретым водяным паром, $Q_{т/н}$	27639754,39	23,01	Потери тепла, $Q_{потерь}$	3603439,44	3
Итого:	120114647,9	100	Итого:	120114648	100

### 3.3 Расчет реактора предриформинга

Для аппаратов, загруженных катализатором, объем рабочей зоны равен объему катализатора, который определяют по объемной скорости газа:

$$\omega_{об} = \frac{V_{см}}{V_k}, \quad (47)$$

где  $\omega_{об}$  – объемная скорость реакционной смеси,  $ч^{-1}$ ;

$V_{см}$  – объем реакционной смеси,  $м^3/ч$ ;

$V_k$  – объем катализатора,  $м^3$ .

Объемная скорость подачи попутного нефтяного газа в реактор предриформинга  $950 ч^{-1}$  [26].

Объем смеси:

$$V_{\text{см}} = \frac{N_{\text{см}}}{\rho_{\text{см}}}, \quad (48)$$

где  $\rho_{\text{см}}$  – средняя плотность реакционной смеси:

$$\rho_{\text{см}} = \sum \gamma_i \cdot \rho_i \quad (49)$$

где  $\gamma_i$  – мольная доля компонента смеси;

$\rho_i$  – плотность  $i$ -го компонента при температуре процесса.

Расчет плотности реакционной смеси сведен в табл. 12.

Таблица 12 – Плотность реакционной смеси

	$n_i$ , КМОЛЬ/Ч	$\gamma_i$ , МОЛ. ДОЛИ	$\rho_i$ , КГ/М <sup>3</sup>	$\gamma_i \cdot \rho_i$
CH <sub>4</sub>	25,31	0,01	0,253	0,0018
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	70,42	0,02	0,474	0,0096
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	387,73	0,11	0,694	0,0777
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	93,49	0,03	0,916	0,0247
H <sub>2</sub> O	2884,7	0,83	203	0,579
	3461,7			0,6930

Тогда:

$$V_{\text{см}} = \frac{76925,32}{0,6930} = 111003,35 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объем катализатора:

$$V_{\text{к}} = \frac{111003,35}{950} = 116,84 \text{ м}^3$$

Площадь поперечного сечения аппарата:

$$S = \frac{V_{\text{к}}}{\omega} \quad (45)$$

где  $\omega = 0,8 \text{ м/с}$  – линейная скорость потока, м/с.

$$S = \frac{116,84}{0,4} = 21,05 \text{ м}^2$$

Диаметр аппарата:

$$D = 1,13 \sqrt{S} \quad (46)$$

$$D = 1.13 \sqrt{21,05} = 5,18 \text{ м}$$

Принимаем диаметр равный 5,4 м.

Высота реакционной зоны аппарата:

$$H = \frac{V_K}{S} \quad (47)$$

$$H = \frac{116,84}{5,18} = 22,55 \text{ м}$$

$$n_{H_2O} = \frac{5 \cdot n_{C_2H_6}}{2}$$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рассмотрены физико-химические основы процесса паровой конверсии метана. Особое внимание уделено механизму, кинетике, а также параметрам процесса. Приведены требования к качеству сырья процесса.

2. Представлено описание технологической схемы процесса паровой конверсии природного газа. Описаны возможности модернизации процесса, включающие в себя реконструкцию печей риформинга, замена катализаторов, модернизация схемы процесса.

3. В качестве предлагаемого в работе способа модернизации выступает возможность установки дополнительного реактора предриформинга, для переработки попутных нефтяных газов.

3. Произведены расчеты материального и теплового балансов проектируемой установки. Определено количество теплоносителя, необходимого для подвода необходимого тепла реакции.

4. Определены основные размеры реактора: диаметр реакционной зоны 5,4 м., высота реакционной зоны 22 м.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза: Учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1985. – 608 с., илл.
2. Гудков С.Ф. Переработка углеводородов природных и попутных газов. – М.: Изд-во нефтяной и горно-нефтяной лит-ры, 1960.
3. А.В. Степанов. Получение водорода и водород содержащих газов. -Киев: Наук. Думка, 1982. -312 с.
4. Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф. Дубовкий и др. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справ. изд./под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкого. – М.: Химия, 1989, 672 с.
5. Rostrup-Nielsen J.R. Aspects of CO<sub>2</sub>-reforming of Methane / Studies in Surface Science and Catalysis, V. 81, 1994. – Pp. 25-41
6. Z.L.Zhang, X.E.Verykios. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts / Catalysis Today, V. 21, Is. 2–3, 1994. - Pp 589-59
7. Yamazaki O., Tomishige K., Fujimoto K. Development of highly stable nickel catalyst for methane-steam reaction under low steam to carbon ratio / Applied Catalysis A: General, V.136, Is. 1, 1996, - Pp 49-56
8. M.A. Goula, A.A. Lemonidou, W. Grunert, M. Baerns, "Methane Partial Oxidation to Synthesis Gas using Nickel on Calcium Aluminate Catalyst", Catalysis Today, 32 , 1996. – Pp. 149-156
9. Nlchio N.N., Casella M.L., Ponzi E.N., Feretti O.A. Proc. V Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 723-748.
10. О.В. Крылов. Углекислотная конверсия метана/ Российский Химический Журнал. Том XLIV (2000) № 1.
11. Постоянный технологический регламент производства аммиака мощностью 450 тыс. тонн в год на отечественном и частично импортном

- оборудовании. Агрегаты аммиака АМ-76 № 5А, 6А, 7А. ОАО «ТольяттиАзот», 2011 г.
12. Лавров Н.В. Физико-химические основы процесса горения топлива. – М., Наука, 1971 г., 275 стр.
  13. В. И. Атрощенко, А. Я. Лобойко, А. П. Юрченко и др. Изучение кинетики конверсии метана и окиси углерода под давлением/Научные основы каталитической конверсии углеводородов/Сборник научных трудов. Изд-во: Наукова думка, Киев, 1977 г.
  14. Краткий справочник физико-химических величин» под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г. – 200 с
  15. Инструкция АМ – 14 Ч. 2 Оператору отделения риформинга. ОАО «ТольяттиАзот», 2005.
  16. European Patent EP 2132135 A1. Nouveau four de vaporeformage utilisant des bruleurs poreux// Fabrice Giroudiere, Béatrice Fischer/ IFP Energies Nouvelles IFPEN. 2013
  17. А. Карягина. Гибкие решения Хальдор Топсе для производства водорода на НПЗ. ООО «Хольдор Топсе», 2015.
  18. Патент № 2549619. Катализатор паровой конверсии углеводородов, способ его приготовления и способ паровой конверсии углеводородов с использованием указанного катализатора. 2015
  19. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. – 3-изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979 г. – 344 с.
  20. ЭповаТ.И., Пономарева Н.Н. Методические указания к выполнению курсовой работы по общей химической технологии – Тольятти, ТГУ, 2006. – 9 с.
  21. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.
  22. Справочник нефтехимика. Под ред. С.К. Огородникова – Л: Химия, 197 . Т.1.

23. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.
24. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1977. – 576 с.
25. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т.2. – Калуга: Изво Н. Бочкаревой, 2003. – 884 с.
26. О.В. Крылов. Углекислотная конверсия метана/ Российский Химический Журнал. Том XLIV (2000) № 1.
27. И.Н. Зубков, А.Н. Салиев, В.Н. Соромотин. Полноциклового пилотный комплекс переработки природного и попутного нефтяного газов в синтетическую нефть / Инженерный вестник Дона, №4, 2016.