

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

18.03.02 «Энерго-, ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии»
(код и наименование направления подготовки)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: **Модернизация цикла синтеза аммиака с использованием
продувочного газа**

Студент(ка)

Р.Е. Маурер

(И.О. Фамилия)

_____ (личная подпись)

Руководитель

Е.П. Загорская

(И.О. Фамилия)

_____ (личная подпись)

Допустить к защите
Заведующий кафедрой
«Рациональное
природопользование
и ресурсосбережение»

к.п.н., М.В. Кравцова

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

_____ (личная подпись)

« _____ » _____ 20 _____ Г.

Тольятти 2016

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
Тольяттинский государственный университет

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой «РПиР»
_____ М.В. Кравцова
(подпись) (И.О. Фамилия)
«___» _____ 2016г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение бакалаврской работы

Студент Маурер Роман Евгеньевич

1. Тема: Модернизация цикла синтеза аммиака с использованием продувочного газа

2. Срок сдачи студентом бакалаврской работы 1 июня 2016г.

3. Исходные данные к бакалаврской работе: Производственная мощность установки до 513,6 тыс.т/газа, расход газа 13250 нм³/ч. Высота слоя катализатора (НКМ-4А)м, объем 0,944м³.

4. Содержание бакалаврской работы (перечень подлежащих разработке вопросов, разделов)

Введение

4.1. Анализ состояния и перспектив использования продувочных и танковых газов производства аммиака

4.3. Модернизация цикла синтеза аммиака с использованием продувочного газа

4.4. Экономический расчет. Анализ состава продувочного газа производства аммиака

5. Дата выдачи задания «16» Марта 2016 г.

Руководитель бакалаврской
работы

(подпись)

Е.П. Загорская
(И.О. Фамилия)

Задание принял к
исполнению

(подпись)

Р. Е. Маурер
(И.О. Фамилия)

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
Тольяттинский государственный университет

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой «РПиР»

М.В. Кравцова

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« » 2016г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
выполнения бакалаврской работы

Студента Маурер Романа Евгеньевича

по теме: Модернизация цикла синтеза аммиака с использованием
продувочного газа

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактически й срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководите ля
Работа с методической документацией	16.03. 2016			
Анализ состояния и перспектив использования продувочных и танковых газов производства аммиака	17.04.2016			
Модернизация цикла синтеза аммиака с использованием продувочного газа	5.05.2016			
Экономический расчет. Анализ состава	10.05 2016			

продувочного газа производства аммиака				
Заключение	01.06.2016			

Руководитель бакалаврской работы

(подпись)

Е.П. Загорская

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

Р.Е. Маурер

(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнил: Маурер Р. Е.

Тема бакалаврской работы: Модернизация цикла синтеза аммиака с использованием продувочного газа

Научный руководитель: Загорская Е.П.

Бакалаврская работа изложена на 52 листах, включает 2 таблиц, рисунка 2, литературных источника 54.

Целью бакалаврской работы является рациональное использование расходных материалов и увеличение производительности технологического процесса синтеза аммиака, с использованием продувочных газов.

Работа содержит 68 листов, описывает процесс разработки блока подготовки продувочного газа для дальнейшего его использования в технологическом процессе при подачи его на вторичный риформинг в линию подачи воздуха.

Работа состоит из введения, анализа состояния и перспектив использования продувочных и танковых газов, литературного обзора процесса метанирования, описания технологической схемы подготовки продувочных газов, расчетов метанатора и заключения.

Отличительной особенностью работы является оригинальная идея подогрева продувочного газа путем осуществления реакции метанирования, а также идея ввода газа по линии воздуха во вторичный риформинг.

Результаты разработки метода использования газов продувки в качестве сырья для производства аммиака таковы, что затраты на реализацию проекта минимальные, себестоимость продукции в случае осуществления проекта снижается, срок окупаемости составит менее трех лет. Одновременно с этим аппараты проекта весьма компактны и не требуют больших площадей на их размещение.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУВОЧНЫХ И ТАНКОВЫХ ГАЗОВ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА	9
1.1. Процесс метанирования	9
1.2. Физико-химические основы процесса метанирования	14
1.3. Кинетика метанирования	15
1.4. Катализаторы процесса гидрирования оксидов углерода	16
ГЛАВА 2. МОДЕРНИЗАЦИЯ ЦИКЛА СИНТЕЗА АММИАКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОДУВОЧНОГО ГАЗА	19
2.1. Описание технологической схемы	19
2.1.1. Сероочистка	19
2.1.2. Паровая каталитическая конверсия метана в трубчатой печи (первичный риформинг)	20
2.1.3. Каталитическая конверсия метана в шахтном конверторе (вторичный риформинг)	22
2.1.4. Конверсия окиси углерода	24
2.1.5. Очистка конвертированного газа от двуокиси углерода	27
2.1.6. Метанирование	29
2.1.7. Синтез аммиака	31
2.1.8. Переработка продувочного газа	33
2.1.9. Контроль и автоматизация узла метанирования продувочного газа	33
2.2. Расчет метанатора	34
2.2.1. Исходные данные для расчета метанатора	35
2.2.2. Выбор конструкционного материала, проектируемого аппарата	36
2.2.3. Технологический расчет метанатора и расчет материального баланса	36

2.2.4. Расчет теплового баланса	45
2.2.5. Кинетика процесса метанирования	46
2.2.6. Технологический расчет реактора	47
ГЛАВА 3. ЭКОНОМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ	48
3.1 Расчёт годовой производственной мощности	48
3.2 Организация труда рабочих	49
3.3 Заработная плата рабочих	51
3.4 Расчет годового фонда заработной платы ИТР	53
3.5 Расчёт себестоимости продукции	54
3.6 Расчет расходов на содержание и эксплуатацию оборудования	55
3.7 Расчет цеховых расходов	56
3.8 Расчёт экономической эффективности проектных решений	56
3.8.1. Снижение себестоимости	56
3.8.2. Ожидаемая прибыль	57
3.8.3. Налог на прибыль	57
3.8.4. Чистая ожидаемая прибыль	57
3.8.5 Срок окупаемости капитальных вложений	57
3.9 Вывод	58
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	59
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	60

ВВЕДЕНИЕ

Во всех индустриально развитых странах азотная промышленность является в настоящее время одной из основных ведущих отраслей. Основные продукты азотной промышленности - аммиак и метанол. Аммиак и другие азотсодержащие соединения используются для получения различных азотных удобрений, мощность производства которых за последние десять лет в России увеличилась и достигла 5904 тыс. тонн в год [1].

Бурное развитие азотной промышленности диктуется в первую очередь необходимостью удовлетворения неудержимо растущего населения земного шара продуктами земледелия. Без минеральных удобрений, и в первую очередь азотных, невозможно решить задачи интенсификации сельского хозяйства растет дефицит в связанном азоте в обрабатываемых почвах.

Производству азотных удобрений и их основы, аммиака, в нашей стране всегда уделялось первостепенное внимание. Суммарные действующие мощности по производству аммиака в России в настоящее время достигают 15870 тыс. тонн, что составляет около 9% от мировых мощностей [1].

Большую часть аммиака отечественная азотная промышленность вырабатывает на агрегатах мощностью 450 тыс./тон в год построенных по энерготехнологической схеме.

Дальнейшее совершенствование производства аммиака направленно на повышение его коэффициента полезного действия, на более рациональное использование сырьевых и энергетических ресурсов, на увеличение надежности работы энергетических машин и технологических аппаратов, системы автоматизации и исполнительных механизмов, катализаторов, адсорбентов и растворителей. В этих условиях весьма актуальны исследования направленные на глубокую теоретическую проработку основных стадий производства аммиака с помощью математического моделирования, а также оптимизацию уже действующих агрегатов.

Целью бакалаврской работы является рациональное использование

расходных материалов и увеличение производительности технологического процесса синтеза аммиака, с использованием продувочных газов.

Для достижения данной цели, необходимо решить следующие задачи:

1. Провести анализ использования продувочных и танковых газов производства аммиака.

2. Провести модернизацию цикла синтеза аммиака с использованием продувочного газа.

3. Провести расчеты материального и теплового баланса.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУВОЧНЫХ И ТАНКОВЫХ ГАЗОВ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА

1.1 Процесс метанирования

В производстве аммиака имеются постоянные и периодические выбросы газов в атмосферу, а также сбросы, вызванные нарушениями технологического режима. Постоянно в атмосферу сбрасывают дымовые газы из трубчатой печи, подогревателя природного газа, через факельные установки. Так же сбрасывают в атмосферу диоксид углерода и газы из предохранительных клапанов. Дымовые газы трубчатой печи и факельных установок являются отчасти продуктом сжигания весьма ценных продувочного и танкового газов, выводимых из блока синтеза аммиака. Несомненно, наиболее целесообразно утилизировать эти газы, поскольку в них наряду с водородом, находятся очень ценные компоненты: аргон и гелий.

При сжигании продувочных газов в стране ежегодно теряется около 80 млн. м аргона, потребности в котором непрерывно растут (процессы сварки, электроламповая промышленность, металлургия, атомная промышленность и т.п.) [2, 3], что в нынешнем веке ресурс дефицита неприемлемо.

В промышленном масштабе получили распространение три основных способа утилизации продувочных газов: криогенное разделение с регенерацией водорода, диффузионное разделение на полупроницаемых мембранах с регенерацией водорода и переработка на аммиак во вторичном цикле синтеза аммиака [4]. Но все они имеют ряд недостатков: большие капиталовложения (особенно при переработке на аммиак во вторичном цикле синтеза аммиака, ведь он не исключает комплексного разделения продувочного газа), маленький выход по наиболее ценным компонентам: аргону и гелию, так как их содержание в продувочном газе мало. На рисунке 1 представлена диаграмма технологических стадий современного агрегата производства аммиака мощностью 1360 т/сутки, из которой видно то, как

используется продувочный газ сегодня.

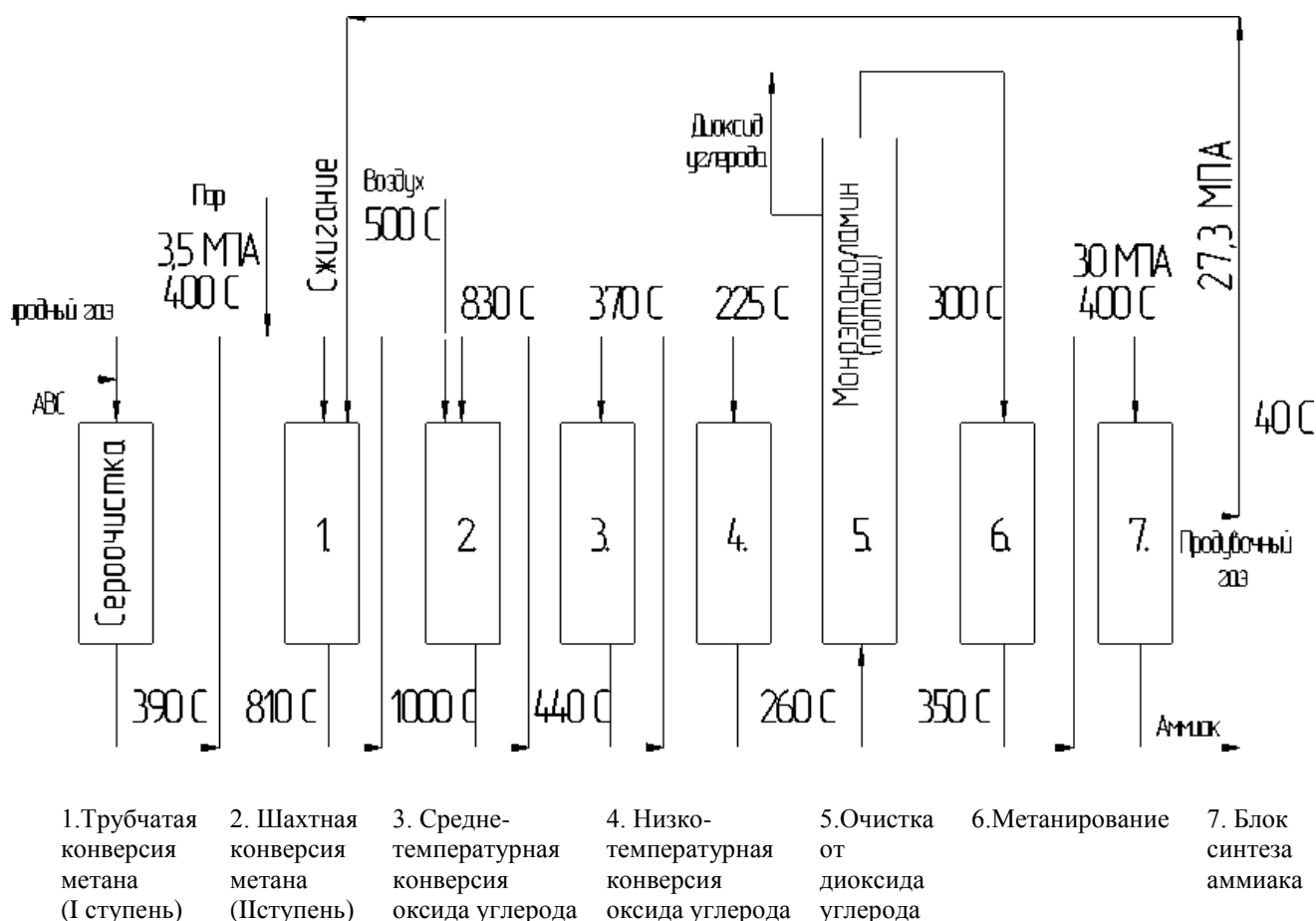
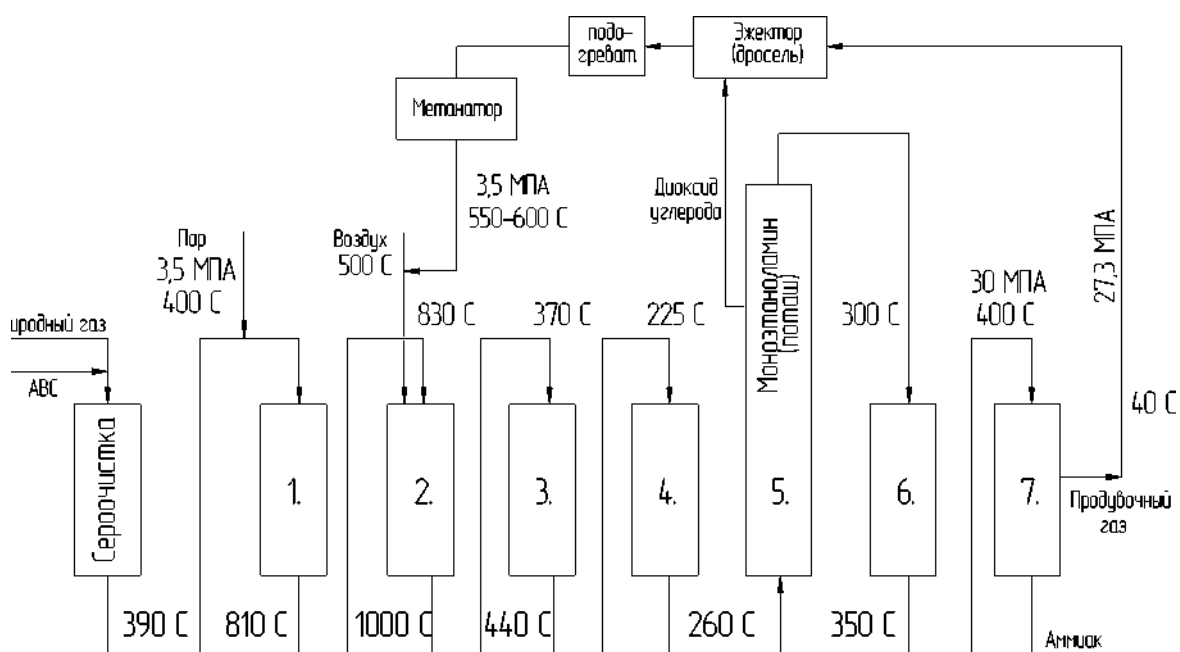


Рисунок 1 - Диаграмма технологических стадий современного агрегата производства аммиака мощностью 1360 т/сут.

Продувочные газы после конденсационной колонны представляют собой газовую смесь, состоящую из следующих компонентов в объёмных долях: N₂-19,58%; H₂-58,72%; CH₄-14,56%; Ar-4,93%; NH₃-2,04%; He-0,17% [5, 6]. Если состав газа пересчитать по инертной и азотоводородной составляющей, то получим следующее соотношение: (H₂+N₂) - 78,32%; (Ar+He+CH₄) - 19,66%. А если и инертную составляющую газа рассмотреть по компонентам, то заметим, что (CH₄ - 74,05%; Ar - 25,08%; He - 0,86%) из инертных компонентов в первую очередь необходимо избавиться от метана. Исходя из вышесказанного предлагается следующий путь переработки продувочного газа, основанный на его возврате в технологический процесс перед второй ступенью паровоздушной конверсии (реформинга) природного

газа (см. рис. 2).



- | | | | | | | |
|---|---|---|--|---|-----------------|-------------------------------|
| 1.Трубчатая
конверсия
метана
(I ступень) | 2. Шахтная
конверсия
метана
(II ступень) | 3. Средне-
температурная
конверсия
оксида углерода | 4. Низко-
температурная
конверсия
оксида углерода | 5.Очистка
от
диоксида
углерода | 6.Метанирование | 7. Блок
синтеза
аммиака |
|---|---|---|--|---|-----------------|-------------------------------|

Рисунок 2 - Диаграмма технологических стадий агрегата с предложенной схемой переработки продувочных газов

Направление продувочного газа во вторую ступень риформинга обусловлено следующими соображениями: нежеланием пропускать через первую ступень инертны (Ar, N₂) в количестве до 3050 нм /ч и содержанием в продувочном газе метана около 14% (об.), что при сложении двух газовых потоков продувочного и конвертированного газа будет давать цифру близкую к нужной (10% (об.)), так как продувочного газа в несколько раз меньше конвертированного.

Поднять температуру продувочного газа до необходимых 500-600°С, при подаче с воздухом, предлагается путём осуществления реакции:



Для чего газ пропускаем через метанатор, диоксид углерода планируется брать на стадии очистки от него, где он выбрасывается в

атмосферу в составе следующего газа: CO_2 - 98 ÷ 98,9% (об.); H_2 - 1 ÷ 1,9% (об.); CO - 0,1% (об.) [5,6,7]. Количество выбрасываемого в атмосферу газа более чем достаточно - около 45000 м³/ч, примерно столько же, сколько и продувочного. Забор диоксида углерода можно осуществить с помощью эжектора (дресселя).

Дополнительные H_2O и N_2 , вводимые с продувочным газом во вторую ступень риформинга можно регулировать: H_2O изменяя подачу пара на первую ступень риформинга, а N_2 меньшей подачей воздуха, подачей с воздухом кислорода или кислородным дутьём.

Однако уменьшение подачи воздуха во вторую ступень приемлемо, только если количество подаваемого кислорода будет достаточно для нужного выхода метана (0,3 - 0,5% (об.)). Причём уменьшение количества подаваемого воздуха вызовет снижение температуры в зоне реакции за счёт сокращения выделения тепла от реакций компонентов газовой смеси с кислородом, поэтому нужно подавать воздух более горячим, что сопряжено с дополнительными энергозатратами [8].

Такая переработка продувочного газа с возвращением его в технологический процесс не решает проблемы накопления инертных газов (Ar , He), поэтому для поддержания содержания инертных газов в блоке синтеза аммиака в пределах 14 - 18% планируется производить постоянный отбор части газа из продувочного после конденсационной колонны. Вторичный продувочный газ будет содержать значительно большее количество Ar и He и меньшее CH_4 , хотя общий процент инертных газов останется прежним, и потому, пуская его на выделение аргона и гелия, будем иметь значительно больший их выход.

Основная идея описанного метода (ввод продувочного газа перед второй ступенью риформинга) может быть реализована не только по схеме «эжектор-метанатор» (рис.3), но и по другим схемам, например, по схеме с турбодетандерным подогревателем, который будет одновременно разделять компоненты смеси и подогревать их.

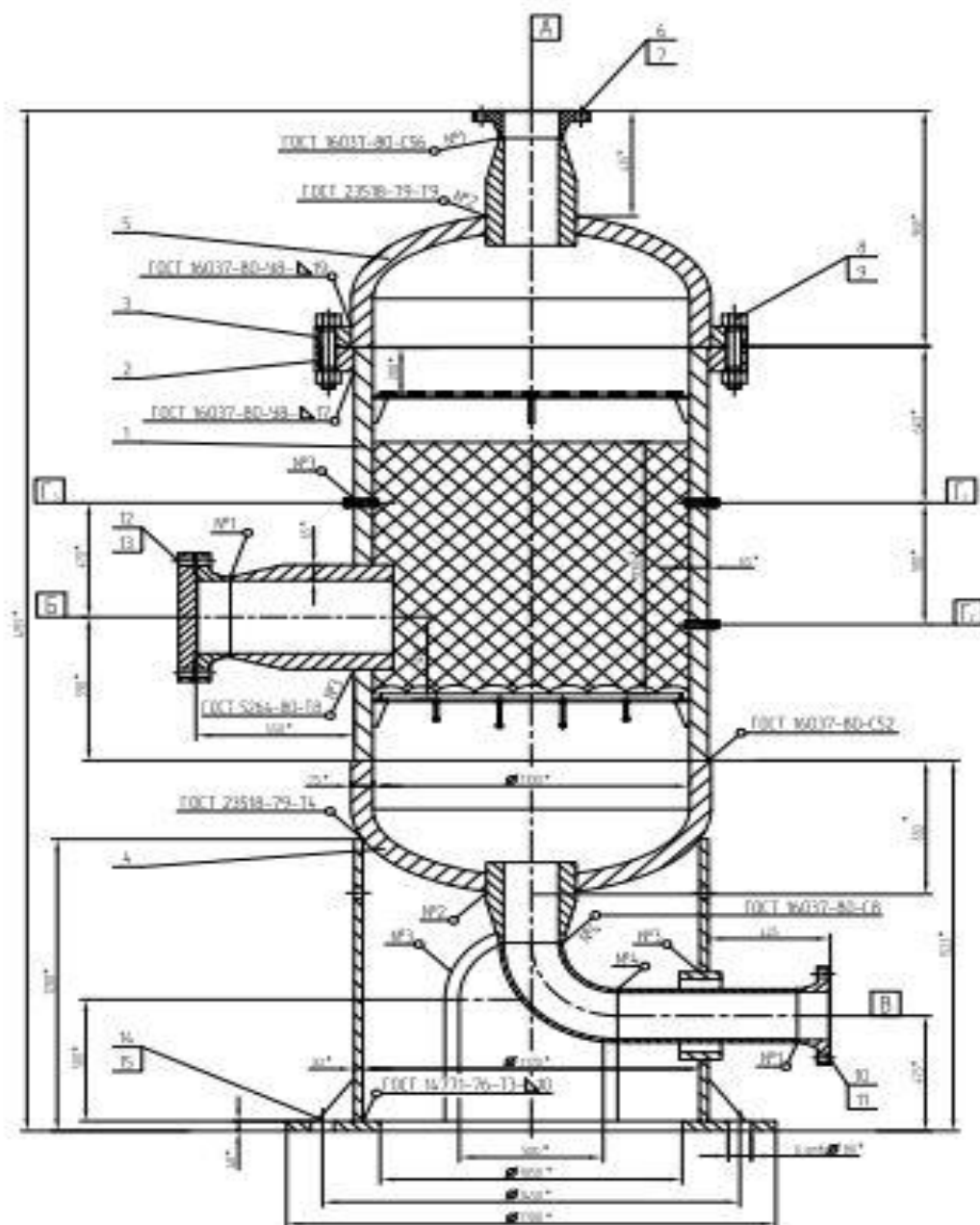


Таблица штуцеров

Обозначение	Наименование	Кол.	Проклад условный Dy, мм	Давление условное P _у , МПа
А	Вход реакционных газов	1	200	6,3
Б	Для выгрузки катализатора	1	300	6,3
В	Выход реакционных газов	1	200	6,3
Г ₁₋₃	Для термометры	3	M20x15	6,3

Рисунок 3 – Метанатор

Реализация рассмотренных идей позволит развить направление полной утилизации продувочного газа путем отвода части газа на выделение аргона и

гелия, что повысит экологичность агрегата производства аммиака и снизит энерго- и ресурсопотребление на 3-5% и повысит производительность на 5-9%.

1.2 Физико-химические основы процесса метанирования

Процесс основан на следующей обратимой экзотермической реакции гидрирования [5]:



Реакцию принято называть по продукту гидрирования процесса метанирования.

Также может возникать следующая реакция [5, стр. 78]:



Из уравнения (2.1) можно определить равновесное парциальное давление диоксида углерода в газе [5, стр. 79]:

$$P^*_{\text{CO}_2} = \frac{P^*_{\text{CH}_4} P^*_{\text{H}_2\text{O}}}{K_p P_{\text{H}_2}^4} \quad (4)$$

где

P^* - равновесные парциальные давления соответствующих газов и паров воды;

K_p - константа равновесия реакции (2).

В условиях большого избытка водорода, когда изменением его парциального давления при протекании реакции можно пренебречь, равновесное парциальное давление диоксида углерода можно определить по уравнению [9]:

$$P^*_{\text{CO}_2} = \frac{4 P^*_{\text{CO}_2} P^*_{\text{H}_2}}{K_p P_{\text{H}_2}^4} \quad (5)$$

где

p - парциальные давления соответствующих газов в исходной газовой смеси.

Теоретически возможная степень превращения и остаточная концентрация исходных компонентов определяются условиями равновесия

реакции (2), константы равновесия и тепловые эффекты приведены в соответствующей литературе [10].

Реакцию (2), протекающую в большом избытке водорода, можно рассматривать как практически необратимую при температурах ниже 300 - 400°C [11].

Метанирование осуществляется в адиабатическом режиме, так как тепловые потери из реактора с хорошей теплоизоляцией ничтожно малы по сравнению с количеством выделяющегося тепла.

Адиабатическое увеличение температуры на каждый процент прореагировавшего диоксида углерода составляет 60°C.

1.3 Кинетика метанирования

Метанирование окиси углерода широко исследовалось, и поэтому вопросу имеется большое количество документации, тогда как метанирование двуокиси углерода (в частности в присутствии окиси углерода) большого внимания не уделялось.

Найдено, что скорость метанирования окиси углерода при достаточно низких концентрациях соответствует первому порядку по окиси углерода, а аналогично этому, в отсутствие окиси углерода скорость метанирования двуокиси углерода соответствует первому порядку по окиси по двуокиси углерода. Когда в газе присутствует и окись, и двуокись углерода, метанирование не зависит от концентрации двуокиси. Однако имеется взаимодействие, замедляющее метанирование двуокиси углерода до тех пор, пока концентрация окиси углерода не снизится примерно до 200-300 частей на млн. По этой причине в смесях, содержащих оба окисла углерода, двуокись углерода метанируется труднее окиси.

Катализаторы метанирования имеют очень высокую собственную активность в условиях, не ограниченных диффузией. Следовательно, катализатор в виде таблеток в условиях, имеющихся на установке, очень сильно ограничен диффузией [12]. Энергии активации для метанирования

окиси и двуокиси углерода над никелевыми катализаторами аналогичны, причем опубликованное значение для метанирования двуокиси углерода равно $7 \text{ ккал/гмоль}^{-1}$, а наблюдаемое значение для окиси углерода составляет $7,4 \text{ ккал.гмоль}^{-1}$.

Имеется доказательство того, что помимо прямого метанирования окиси и двуокиси углерода, последняя удаляется по реакции, обратной реакции конверсии водяного газа, превращаясь в окись углерода [5]:



Когда катализатор испытывается с двуокисью углерода при отсутствии окиси углерода в газе на выходе обнаруживаются следы окиси углерода, указывающие на протекание вышеназванной реакции.

1.4 Катализаторы процессов гидрирования оксидов углерода

Наиболее распространенными катализаторами являются никелевые, стабилизированные оксидом алюминия. Катализаторы могут быть активированы оксидом хрома.

Известные промышленные никельалюминиевые катализаторы активны при температуре $350 - 400^\circ\text{C}$, никельалюмохромовые - начиная с $200 - 250^\circ\text{C}$ [13]. Если в газе присутствует кислород, тона этих катализаторах он полностью гидрируется.

Для удаления CO и CO₂ из азото-водородной смеси нашли применение железные и катализаторы синтеза аммиака. Эти катализаторы стабильны при высокой температуре ($500 - 600^\circ\text{C}$), однако низкая их активность создает очень жесткие условия для работы аппаратов и является причиной нарушения работы агрегатов.

Промышленные катализаторы метанирования должны иметь следующие основные свойства:

1. Активность, определяемая объемной скоростью и температурой, при которой катализатор работает, и остаточным содержанием оксидов углерода.
2. Термостойкость - сохранение активности катализатора при

непродолжительном нагреве до максимальной температуры.

3. Стабильность, т. е. устойчивость катализатора к воздействию реакционной среды и примесям, присутствующим в газе.

На территории бывшего Советского Союза в процессах метанирования применяются никельалюминиевый катализатор НКМ-1, никельалюмокальциевый НКМ-4А и никельалюмохромовый ТО-2 (а. с. №272283, №284978, №403429) (табл. 2.1). Для первых загрузок в импортных агрегатах производства аммиака использовались никелевые катализаторы С-13-4 и 11-3 фирм СС1 и «Каталко» (США) соответственно. В настоящее время широко распространены никелевые катализаторы метанирования 11-3 фирмы ICI (Англия), G-65 (США), а также никельалюминиевый 6543 и никельалюмохромовый 6542, выпускаемые предприятием Лейне-Верке, Германия [14]. Отечественные катализаторы выпускаются в форме оксидов в таблетированном виде. Некоторые катализаторы (например, С-13-4) выпускаются также в виде шариков. Катализаторы метанирования термически стабильны до 550°C (НКМ-1, ТО-2), присутствие в катализаторе оксида кальция повышает его термостабильность до 650°C (С-13-4, НКМ-4А).

Активность катализаторов метанирования снижается из-за спекания и отравления контактными ядами. К числу ядов для никелевых катализаторов метанирования относятся соединения серы, мышьяка, хлора. Содержащий 0,1-0,2 % серы катализатор является полностью неактивным. В условиях работы крупных агрегатов синтеза аммиака источником катализаторных ядов служат абсорбенты, применяемые для удаления CO_2 , или продукты их разложения. Они могут попадать на катализатор метанирования при плохом выделении их паров и брызг из газа или в аварийных ситуациях. Щелочные растворы оказывают на катализатор неблагоприятное воздействие, так как после испарения щелочь оседает на его поверхности. При мышьяк - овопоташной очистке синтез - газа в результате попадания на катализатор раствора, содержащего незначительные следы мышьяка, активность катализатора резко снижается. Через 2 года эксплуатации содержание

мышьяка в катализаторе достигает 0,05 %.

Таблица 1 - Основные характеристики катализаторов метанирования

Показатель	Катализатор		
	НКМ-1	НКМ-4А	ТО-2
Содержание никеля (в пересчете на NiO), % (масс.) на прокаленное вещество	36±3	35±3	38±3
Насыпная плотность, кг/л, в пределах	1,1 - 1,3	1,0 - 1,3	1,1 - 1,4
Механическая прочность при раздавливании (средняя), Мпа: - разрушающее усилие на торец, не менее; - разрушающее усилие по образующей, не менее.	25,0 2,5	30,0 5,0	25,0 3,5
Удельная поверхность, м ² /г, не менее	150	140	150
Минимальная температура*, обеспечивающая содержание СО на выходе не более 1*10 ⁻ % после предварительного перегрева, °С, не более	170	180	160
скорость реакции гидрирования СО**, 105м / (с*кг катализатора), не более	1,5	0,5	2,5
Примечание: * Установка динамическая, размер зерен 2-3 мм, объем загрузки 5 см ; давление 3,0 МПа, объемная скорость 4000 ч ⁻¹ , содержание в исходном газе 0,3-0,1% (об.) СО ₂ ; температура перегрева 550+10°С для катализаторов НКМ-1 и ТО-2 и 650+10 °С для НКМ-4А. ** Установка проточно-циркуляционная, промышленные таблетки; давление атмосферное, содержание СО в циркуляционном цикле 0,3% (об.), температура 200+1 °С.			

При попадании на 1 кг восстановленных катализаторов НКМ-1 и ТО-2 более 0,6 и 1,0 кг моноэтаноламина (в пересчете на 100 %-ное вещество) их активность снижается. Отравленные катализаторы не регенерируются при повторном восстановлении [15]. Катализаторы метанирования разрушаются также при увеличении влажности независимо от природы абсорбента СО₂. Дезактивация катализатора вызывается также отложением углерода на его поверхности. Если катализаторы метанирования защищены от попадания на них загрязняющих и отравляющих веществ, а процесс сопровождается не резкими перегревами, нормальные эксплуатационные показатели могут сохраняться в течение 5 лет и более.

ГЛАВА 2. МОДЕРНИЗАЦИЯ ЦИКЛА СИНТЕЗА АММИАКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОДУВОЧНОГО ГАЗА

2.1 Описание технологической схемы

Исходным сырьем для производства аммиака является природный газ, поступающий из сети завода под давлением 0,8-1,2 МПа с температурой не более + 40°С, в количестве не более 70 000 м³/ч и с содержанием серы не более 80 мг/м (в пересчете на серу).

В агрегате природный газ делится на два потока: один - на технологический процесс, второй - на сжигание в качестве топлива. В природный газ для технологических целей дозируется азото-водородная смесь. Природный газ, пройдя сепаратор, где из него выделяется газовый конденсат, содержащий жидкие углеводороды, направляется на всас двухступенчатого центробежного компрессора природного газа с приводом от паровой конденсационной турбины. В случае достижения температуры на всасе 50°С происходит автоматическая остановка компрессора. Компрессор оснащен автоматическим регулятором, стабилизирующим давление нагнетания изменением числа оборотов турбины. После компрессора газ с давлением не более 4,5 МПа (45 кгс/см) и температурой не выше 200°С без охлаждения направляется на сероочистку.

2.1.1 Сероочистка

Очистка от сернистых соединений проходит в две ступени:

I ступень - гидрирование сернистых соединений в сероводород на алюмокобальтмолибденовом катализаторе;

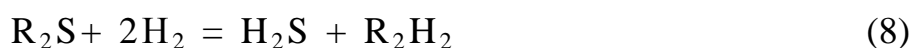
II ступень - поглощение образовавшегося сероводорода окисью цинка.

Для гидрирования органических соединений серы в технологический поток природного газа перед сепаратором дозируется азото-водородная смесь в количестве - 17 % от расхода природного газа. Содержание водорода в смеси составляет 2,5-4 %. Газовая смесь (природный газ и азотоводородная смесь)

после компрессора под давлением не более 4,5МПа (45кгс/см) и с температурой не выше 200°С поступает в подогреватель, где нагревается до температуры 370-400°С дымовыми газами, образующимися при сжигании природного газа.

Природный газ на сжигание подается в инжекционные горелки. Температура газовой смеси после подогревателя автоматически регулируется количеством сжигаемого природного газа. Из подогревателя газовая смесь поступает на гидрирование в аппарат полочного типа[16].

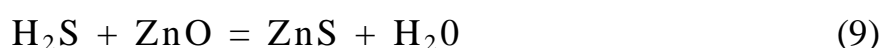
Гидрирование органических соединений до сероводорода осуществляется водородом на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при объемной скорости 1680 час.⁻¹ по реакции [21]:



где



Для поглощения сероводорода после гидрирования газовая смесь проходит последовательно два аппарата полочного типа. Поглощение сероводорода осуществляется при объемной скорости 610 час.⁻¹ по реакции [21]:



Реакция поглощения сероводорода окисью цинка необратима, поэтому при насыщении поглотителя до 14-16 % от его общего веса, последний по ходу газа аппарат сероочистки заменяется свежим.

Газовая смесь, очищенная до содержания серы не более 0,5 мг/м³, с температурой 350-390°С и давлением не более 3,7 МПа (37 кгс/см²) направляется на конверсию метана, в трубчатую печь[17].

2.1.2 Паровая каталитическая конверсия метана в трубчатой печи (первичный риформинг)

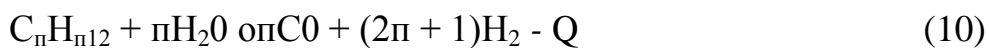
Перед трубчатой печью газовая смесь смешивается с водяным паром до

соотношения пар : газовая смесь, равного 3,1:3,4 м /м , что соответствует соотношению пар : природный газ 3,6 :4,0 м /м .

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

Нагретая парогазовая смесь распределяется по реакционным трубам, расположенным в радианной зоне трубчатой печи.

В реакционных трубах, на никелевых катализаторах, при температуре на выходе $760 \div 830^{\circ}\text{C}$ и объемной скорости 1790 час.^{-1} осуществляется процесс конверсии природного газа с паром по реакциям [15,16]:



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°C и затем по футерованному трубопроводу поступает в конвертор метана II ступени. Остаточное содержание метана в газе после трубчатой печи составляет 9 - 11 %.

Трубчатая печь, кроме радиационной камеры с реакционными трубами, конвекционной камеры с блоком теплоиспользующей аппаратуры (БТА), имеет вспомогательную печь, в которой за счет сжигания природного газа получается дополнительное количество пара давлением 10,2 – 10,9 МПа ($102 - 109 \text{ кгс/см}^2$).

Для сжигания в горелках трубчатой печи и БТА используется смесь природного газа, танковых и продувочных газов отделения синтеза, а в горелках вспомогательной - природный газ.

Тепло дымовых газов, образующихся при сжигании газа в горелках трубчатой печи и вспомогательной печи используется в блоке теплоиспользующей аппаратуры (БТА) для:

- подогрева парогазовой смеси, поступающей в реакционные трубы до температуры не более 520°C;
- подогрева паровоздушной смеси, поступающей в конвертор метана II ступени, до температуры 460 ÷ 500°C;
- перегрева пара в двухступенчатом пароперегревателе от температуры 317°C до 480 – 490°C;
- подогрева питательной воды, поступающей в паросборник от 102 – 104°C до температуры не более 300°C;
- подогрева природного газа, поступающего на смешение с танковыми и продувочными газами, до температуры не более 135°C;
- подогрева газа высокого давления, подаваемого на сероочистку, до температуры не более 144°C.

В зависимости от количества сжигаемых танковых и продувочных газов, а также от содержания в них аммиака концентрация NO в продуктах сгорания может изменяться от 150 до 1300 мг/м. Для очистки продуктов сгорания трубчатой печи предусмотрена установка очистки дымовых газов от окислов азота гомогенным восстановлением оксидов азота аммиаком [19,20].

Высокотемпературная гомогенная очистка дымовых газов от оксидов азота основана на способности аммиака восстанавливать оксиды азота до N₂ в интервале температур 900:1000°C.

Эффективность очистки в значительной степени зависит от качества перемешивания пароаммиачной смеси с дымовыми газами.

2.1.3 Каталитическая конверсия метана в шахтном конверторе (вторичный риформинг)

На данной стадии производится окончательная конверсия остаточного метана с кислородом воздуха и паром с одновременным обеспечением

необходимого соотношения водорода к азоту в синтез-газе. Конверсия остаточного метана осуществляется в шахтном конверторе, в который загружается никелевый катализатор и при необходимости термостойкий алюмохромовый катализатор [19].

Конвертированный газ после трубчатой печи с соотношением пар : газовая смесь, равным 0,715 м пара / м газа и температурой не более 860°C поступает в кольцевое пространство смесителя конвертора метана. Воздух, необходимый для процесса, подается центробежным компрессором под давлением не более 3,5 МПа (35 кгс/см²).

Содержание примесей в воздухе не должно превышать:

- сернистых соединений (в пересчете на серу) - 0,05 мг/м³;
- хлора и других галлоидов (в пересчете на хлор) - 0,01 мг/м³;
- фосфатов (в пересчете на PO₄⁻) - 0,01 мг/м³.

Данные примеси являются каталитическими ядами для катализатора вторичного реформенга и, особенно для низкотемпературного катализатора конверсии СО.

Перед поступлением в конвертор в трубопровод воздуха добавляется водяной пар с соотношением пар воздух ~ 0,1 м³ / м³ для защиты змеевиков подогревателя от перегрева и во избежание обратного хода конвертированного газа при остановке агрегата аммиака [20].

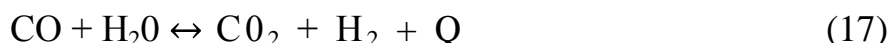
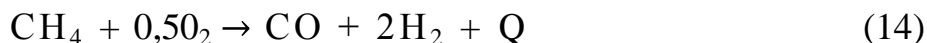
Паровоздушная смесь нагревается до температуры 460-500°C в подогревателе БТА трубчатой печи и поступает в смеситель конвертора метана через центральную трубу.

Для предохранения от перегрева катализатора и обеспечения его нормальной работы в конверторе метана над катализатором имеется свободный объем, где проходит горение части конвертированного газа с кислородом воздуха с подъемом температуры до 1200-1245°C.

Затем парогазовая смесь проходит последовательно через слой шестигранных огнеупорных плиток с отверстиями для равномерного распределения газового потока и слой термостойкого алюмохромового

катализатора для защиты от воздействия высоких температур.

Процесс конверсии метана осуществляется на катализаторе, под давлением не более 3,2МПа (32кгс/см) при температуре на выходе из конвертора не более 1010°С и объемной скорости (по входящему газу) ~ 3900 час⁻¹ по следующим реакциям [21]:



Тепло, необходимое для реакции, обеспечивается добавлением воздуха в конвертор метана в таком количестве, чтобы обеспечить перед отделением синтеза соотношение $\text{H}_2 : \text{N}_2 \sim 3 : 1$.

В котлах-утилизаторах за счет тепла конвертированной парогазовой смеси вырабатывается насыщенный пар давлением 10,2-10,9МПа (102 – 109 кгс/см²).

2.1.4 Конверсия окиси углерода

Процесс конверсии окиси углерода описывается основной реакцией [22]:



Глубокая конверсия окиси углерода обеспечивается проведением процесса в две ступени:

- I ступень - на среднетемпературном железохромовом катализаторе;
- II ступень - на низкотемпературном цинкхроммедноалюминиевом катализаторе.

Конвертированная парогазовая смесь после котла-утилизатора с температурой 330-380°С и соотношением пар : газ = (0,56-0,66):1м³ пара/м³ газа поступает в конвертор окиси углерода I ступени, где на среднетемпературном катализаторе при объемной скорости по сухому газу на

входе $2120 \text{ м}^3/\text{м}^3$ катализатора в час происходит конверсия до остаточного содержания окиси углерода на выходе не более 4%.

В результате экзотермической реакции выделяется тепло и на выходе из I ступени конверсии конвертированная парогазовая смесь имеет температуру не более 450°C .

На железохромовом катализаторе при вышеуказанных условиях возможно также образование незначительного количества аммиака.

В трубопровод входа конвертированной парогазовой смеси в конвертор окиси углерода I ступени для обессеривания катализатора в период пуска предусмотрена подача пара $4,05 \text{ МПа}$ ($40,5 \text{ кгс}/\text{см}^2$). В эту линию через съемный участок предусмотрена подача пара давлением $0,7 \text{ МПа}$ ($7 \text{ кгс}/\text{см}$) для окисления катализатора и поддержания его в горячем резерве в случае отсутствия пара $4,05 \text{ МПа}$ ($40,5 \text{ кгс}/\text{см}$) при остановке.

Кроме пара в трубопровод входа конвертированного газа предусмотрена подача воздуха, используемого для окисления катализатора.

После конвертора окиси углерода I ступени, смесь конвертированная парогазовая поступает в котел-утилизатор, где за счет утилизации тепла получается пар $10,2-10,9 \text{ МПа}$ ($102-109 \text{ кгс}/\text{см}^2$), конвертированная парогазовая смесь при этом охлаждается до температуры $330-340^\circ\text{C}$.

Далее конвертированная парогазовая смесь охлаждается до температуры $200-240^\circ\text{C}$ в подогревателе неочищенной азотоводородной смеси за счет теплообмена с неочищенной азотоводородной смесью, идущей на метанирование и поступает в конвертор окиси углерода II ступени позиция 117 с соотношением пар : газ ($0,43-0,54$) : $1 \text{ м}^3 \text{ пара} / \text{м}^3 \text{ газа}$.

Допустимое содержание сернистых соединений в конвертированной парогазовой смеси перед низкотемпературным катализатором должно составлять не более $0,1 \text{ мг}/\text{м}^3$ (в пересчете на серу), соединений хлора не более $0,01 \text{ мг}/\text{м}^3$ (в пересчете на хлор).

Конвертор СО II (рис. 4) ступени выполнен из двух параллельно работающих корзин, объединенных в одном корпусе. Равномерная подача газа

в верхнюю и нижнюю корзины обеспечивается распределительными ручными заслонками на входе в корзины.

На низкотемпературном цинк-хром-медноалюминиевом или цинкмедном катализаторе при температуре 200-260°C и объемной скорости по сухому газу на входе 2870 м³/м³ катализатора в час, происходит более глубокая конверсия окиси углерода с водяным паром до остаточного содержания окиси углерода в конвертированном газе не более 0,65% по сухому газу [22].

После конвертора окиси углерода II ступени конвертированный неочищенный газ проходит узел охлаждения конвертированного газа поз.145, где за счет впрыска газового конденсата насосами из сепаратора, охлаждается до температуры не более 180°C и поступает в газовые кипятивильники МЭА (МДЭА) - раствора. После кипятивильников конвертированный неочищенный газ охлаждается в водоаммиачной абсорбционно-холодильной станции (АХУ-Г) до температуры не более 120°C.

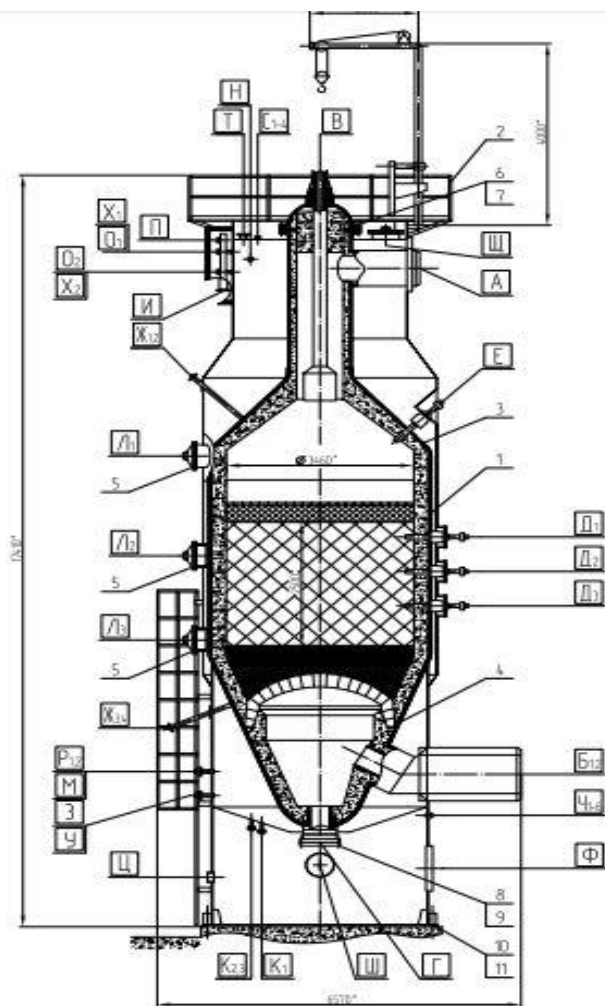


Таблица штуцеров

Обозначение	Наименование	Кол.	Проклад условный D _у , мм	Давление условное Р _с , МПа
A	Вход парогазовой смеси	1	700	–
B1,2	Выход конвертированного газа	2	850	–
B	Вход паровоздушной смеси	1	250	10
G	Лок	1	600	6,4
D1-3	Для термометры	3	50	6,4
E	Для термометры	1	50	6,4
Zh1-4	Для термометры наружной	4	20	2,5
Z	Вход воды	1	80	1
I	Выход воды	1	150	1
K1-3	Для спуска воды	3	50	1
L1-3	Лок	3	500	1
M	Для манометра	1	20	1
N	Для сигнализатора уровня	1	–	–
O1,2	Для указателя уровня	2	15	6,4
P	Для регулятора уровня	1	25	10
P1,2	Вход пара	2	80	1
C1-4	Воздушник	4	100	–
T	Воздушник	1	250	1
Y	Для рециркуляции	1	50	1
F	Смотровое отверстие	1	50	1
X1,2	Для присоединения регулятора уровня	2	50	2,5
Ts	Отверстие	1	200	–
Ch1-6	Отверстие	6	100	–
Sh	Смотровое отверстие	1	500	–
Shh	Лок	1	500	–

Рисунок - 4 Конвертор СО II ступени

Далее газ проходит подогреватель неочищенной азото - водородной смеси I ступени, где охлаждается до температуры не выше 100°C, нагревая очищенный от двуокиси углерода газ после абсорбера, идущий на метанирование. Окончательное охлаждение конвертированного неочищенного газа до температуры на входе в абсорбер не более 50°C происходит в аппарате воздушного охлаждения [23].

После аппарата воздушного охлаждения конвертированный газ освобождается от сконденсировавшейся влаги в сепараторе и направляется на очистку от двуокиси углерода в абсорбер.

2.1.5 Очистка конвертированного газа от двуокиси углерода

Очистка конвертированного газа от двуокиси углерода раствором основана на следующих основных уравнениях:

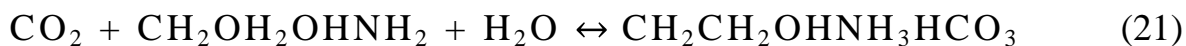
На первой стадии при $\alpha < 0,5$ моль CO_2 / моль МЭА образуется главным образом карбамат моноэтаноламмония [21]:



Карбамат подвергается гидролизу по сравнительно медленной реакции, при этом образуется бикарбонат и молекула свободного моноэтаноламина, вновь вступающая в реакцию [21]:



В итоге суммарная реакция при достижении $\alpha > 0,5$ моль CO_2 /моль МЭА имеет вид [21]:



Очистка конвертированного газа от CO_2 осуществляется 40 ÷ 50% раствором МДЭА по двухпоточной схеме с регенерацией раствора в регенераторах рекуператорах [30].

Конвертированный газ под давлением не более 2,8 МПа (28 кгс/см) и с температурой не более 50°C подается в абсорбер, орошаемый 40-50% раствором МДЭА с температурой 46-60°C.

Абсорбция CO_2 происходит в абсорбере с высокослойными многосливными ситчатыми тарелками.

В соответствии с принятой двухпоточной схемой абсорбер разделен на 2 секции: нижнюю и верхнюю.

Конвертированный газ проходит вначале нижнюю секцию абсорбера, а затем верхнюю и очищается до остаточного содержания CO_2 не выше 0,03%. В верхней части абсорбера очищенный от CO_2 конвертированный газ проходит колпачковые тарелки, орошаемые флегмой, сепарирующее устройство и выносной отделитель для уменьшения уноса раствора с газом. Очищенный от CO_2 конвертированный газ направляется на метанирование.

Верхняя секция абсорбера, предназначена для тонкой очистки газа, орошается глубоко регенерированным раствором II потока. Из верхней секции абсорбера раствор поступает в нижнюю секцию, предназначенную для грубой очистки газа, где смешивается с грубо регенерированным раствором, идущим из регенератора I потоком. Насыщенный раствор выходит из нижней секции абсорбера с содержанием CO_2 90-105г/л при температуре 47-65°C и поступает на регенерацию [24].

Регенерация раствора проводится в 2-х параллельно работающих регенераторах-рекуператорах, сообщенных уравнительными коллекторами по парогазовой смеси и раствору, с распределением по 50 процентов насыщенного раствора на каждый. Газы десорбции выводятся из каждого регенератора-рекуператора двумя потоками «чистая» фракция и «грязная» фракция.

«Чистая» фракция, составляющая до 85% от общего количества CO_2 выводится из регенератора-рекуператора ниже точки ввода насыщенного раствора с температурой 57-67°C и давлением 0,04-0,05МПа (0,4-0,5 кгс/см) проходит выносной сепаратор для отделения брызг МЭА, охлаждается до температуры не более 45°C в воздушном холодильнике - конденсаторе, отделяется от конденсата (флегмы) в сборнике флегмы и поступает на выхлоп в атмосферу или к потребителю.

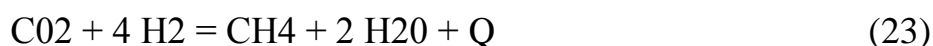
«Грязная» фракция - оставшаяся часть CO_2 с содержанием горючих до 5% проходит в верхней части регенератора-рекуператора колпачковые тарелки, орошаемые флегмой, встроенный сепаратор и выводится с температурой $57-67^\circ\text{C}$ и давлением $0,04-0,05\text{МПа}$ ($0,4-0,5\text{кгс/см}^2$) из регенератора-рекуператора [25]. Далее «грязная» фракция охлаждается до температуры не более 45°C в воздушном холодильнике-конденсаторе, походит сепаратор для отделения от конденсата (флегмы) и выбрасывается в атмосферу.

2.1.6 Метанирование

После моноэтаноламиновой очистки неочищенная азото-водородная смесь содержит окись углерода не более 0,65 % и двуокись углерода не более 300 млн. долей, являющихся ядами для катализатора синтеза аммиака.

Тонкая очистка газа от окиси и двуокиси углерода производится метанированием, основанным на реакции взаимодействия CO и CO_2 с водородом, содержащемся в газе, с образованием метана и воды.

Реакции метанирования [21]:



Реакции являются экзотермическими. Теоретическое повышение температуры на 1% CO составляет 74°C и на 1 % $\text{CO}_2 \sim 60^\circ\text{C}$.

Для осуществления процесса метанирования требуется подогрев газа до $280 - 320^\circ\text{C}$, поэтому перед входом в метанатор, неочищенная азото-водородная смесь проходит последовательно два подогревателя в отделении конверсии окиси углерода.

В подогревателе неочищенной азото-водородной смеси газ нагревается от температуры не более 50°C до температуры не более 100°C конвертированным газом. В подогревателе неочищенной азото-водородной смеси газ догревается до $280 - 320^\circ\text{C}$ конвертированной парогазовой смесью, идущей из котла-утилизатора, и поступает в метанатор [26.27].

В метанаторе газ проходит слой никелевых катализаторов (объемная скорость газа 4340 час^{-1}), в присутствии которого водород вступает в реакцию с CO и CO₂ и, таким образом, происходит тонкая очистка газа до содержания не более 1-10 млн. долей CO и 1-5 млн. долей CO₂.

При нормальной работе, когда в газе, идущем на метанирование, содержание окиси и двуокиси углерода не превышает нормы (не более 0,65 % CO и 300 млн. долей CO₂), температура в зоне реакции составляет 320-350°C [28].

Очищенная азото-водородная смесь из метанатора с температурой не более 380°C поступает в межтрубное пространство подогревателя даэрированной питательной воды высокого давления, где охлаждается до 120-180°C, а затем проходит межтрубное пространство подогревателя недеаэрированной питательной воды низкого давления, охлаждаясь до 55-65°C [29].

Окончательное охлаждение азото - водородной смеси до 41-45°C и конденсация водяных паров, образовавшихся в результате реакций метанирования, происходит в аппарате воздушного охлаждения.

2.1.7 Синтез аммиака

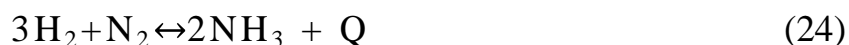
Свежая азото - водородная смесь после сжатия в четвертой ступени центробежного компрессора до давления не более 32МПа (320 кгс/см) и охлаждения в конечном воздушном холодильнике до температуры 40-50°C направляется в нижнюю часть конденсационной колонны, где, барботируя через слой жидкого аммиака, промывается от следов влаги и углекислоты и смешивается с циркуляционным газом.

Смесь свежего и циркуляционного газа, пройдя по трубкам теплообменника конденсационной колонны, направляется в межтрубное пространство выносного теплообменника, где нагревается до температуры не более 195°C теплом встречного газа, идущего по трубкам, и далее поступает в колонну синтеза [30].

Основной поток газа поступает в нижнюю часть колонны синтеза и поднимается по кольцевому зазору между корпусом колонны и стенкой катализаторной коробки в верхнюю часть колонны, где расположен встроенный теплообменник.

Проходя по межтрубному пространству внутреннего теплообменника, газ нагревается до температуры начала реакции 400-440°C за счет теплообмена с газом, выходящим из катализаторной коробки, и поступает на первую полку катализатора.

Газ последовательно проходит четыре полки с катализатором, где при давлении не более 32 МПа (320 кгс/см), объемной скорости 17900 час⁻¹ и температуре не более 530°C происходит экзотермическая реакция образования аммиака из азото-водородной смеси [31]:



Пройдя четвертый слой катализатора, азотоводородоаммиачная смесь с содержанием аммиака 12,5-16,5% и температурой не более 530°C поднимается по центральной трубе, а затем проходит по трубкам внутреннего теплообменника, охлаждаясь до температуры 330 - 335°C.

Далее газовая смесь поступает в трубное пространство подогревателя питательной воды высокого давления, где избыточное тепло реакции синтеза используется для подогрева питательной воды, направляемой затем в паросборник для получения пара давлением 10,2-10,9 МПа (102-109 кгс/см) [49, 50, 51]. После подогревателя воды газ с температурой не более 240°C проходит трубное пространство выносного теплообменника, охлаждаясь до 65-75°C газом, идущим по межтрубному пространству, и поступает в аппараты воздушного охлаждения, где из газа конденсируется часть аммиака.

Сконденсировавшийся аммиак отделяется в сепараторе, а газовая смесь, содержащая 11-12 % аммиака, направляется на всас циркуляционного колеса компрессора АВС, где дожимается до давления не более 31,9 МПа (319 кгс/см), компенсируя потери давления системе.

Из циркуляционного колеса газовая смесь поступает на вторичную

конденсационную систему, состоящую из конденсационной колонны и испарителя жидкого аммиака. Газ подается сверху в конденсационную колонну, проходит межтрубное пространство теплообменника, охлаждаясь газом, идущим по трубкам, до 18-25°C, и поступает в испаритель жидкого аммиака, где проходя по U - образным трубкам высокого давления, охлаждается до температуры не более 3°C за счет аммиака, кипящего в межтрубном пространстве испарителя при температуре минус 12°C [32].

Газообразный аммиак из межтрубного пространства испарителя направляется на две абсорбционно-холодильные установки с температурой испарения минус 12°C, где он сжижается и жидкий аммиак подается обратно в испаритель. Из трубного пространства испарителя смесь охлажденного циркуляционного газа и сконденсировавшегося аммиака поступает в сепарационную часть конденсационной колонны, где происходит отделение жидкого аммиака от газа. В сепарационной части конденсационной колонны циркуляционный газ смешивается со свежим газом, смесь проходит корзину с кольцами Рашига, где дополнительно сепарируется от капель жидкого аммиака, и цикл циркуляции газа в системе повторяется.

Жидкий аммиак с температурой 21-43°C (температура первичной конденсации), отделившийся в сепараторе, проходит фильтры жидкого аммиака, где очищается от катализаторной пыли, далее дросселируется до давления 2 МПа (20 кгс/см) и поступает в сборник жидкого аммиака [33].

2.1.8 Переработка продувочного газа

Продувочный газ после конденсационной колонны в количестве до 12 500 нм³/ч под давлением не более 27,7МПа и температурой 10-35°C направляется в эжектор, где он смешивается с диоксидом углерода, идущим со стадии моноэтаноламиновой очистки, в соотношении примерно 17:1.

После эжектора смесь продувочного газа и диоксида углерода с давлением 3,5МПа и температурой 10-35°C проходит подогреватель, где нагревается до температуры 280-300 °С, после чего направляется в метанатор,

в котором на катализаторе происходит реакция взаимодействия двуокиси углерода и водорода с образованием метана и воды. Из метанатора газ выходит с давлением 3,5 МПа и температурой около 600°C и подается в линию подачи воздуха на вторичный риформинг.

Поскольку продувочный газ представляет собой отход, по средствам которого избавляются от инертных (Ar, He, CH₄), присутствующих в системе синтеза, то избавившись во вторичном риформинге от метана мы не решаем вопроса накопления аргона и гелия [34]. Поэтому для поддержания в системе синтеза инертных в районе 11-18 объемных процентов производится постоянная продувка после конденсационной колонны. Вторичный продувочный газ будет содержать в инертной составляющей значительно большее количество аргона и гелия, и меньшее количество метана, и поэтому выделение аргона и гелия, будет менее затратным и более производительным.

2.1.9 Контроль и автоматизация узла метанирования продувочного газа

Управление технологическим процессом осуществляется из ЦПУ (центральный пункт управления), куда выведены приборы, измеряющие температуру, давление, количество в соответствующих узлах производства. Предусмотрены дистанционное регулирование необходимых параметров технологического процесса, пуск и остановка производства из ЦПУ, а также сигнализация отклонений от заданных значений технологических параметров и блокировки, отключающие подачу тех или иных компонентов и останавливающие, соответствующие узлы производства при возникновении аварийных ситуаций [35].

Давление продувочного газа в трубопроводе перед эжектором контролируется по месту с помощью манометра и периодически на пульте ЦПУ с помощью датчиков давления, а также непрерывно регистрируется на щите КИП в ЦПУ.

Температура полученной после эжектора смеси, контролируется по месту и из ЦПУ. Замеры температуры в метанаторе производятся в верхнем и нижнем слоях катализатора с выносом показаний в ЦПУ все регистрирующие приборы с сигнализацией максимальной температуры. Учитывая высоко-экзотермический характер реакции метанирования, предусмотрена защита метанатора от повышения температуры сверх допустимой посредством блокировки на автоматическое закрытие задвижки с электроприводом на линии подачи газа в метанатор.

2.2 Расчет метанатора

Для процесса метанирования используем аппарат полочного типа, представляющий собой вертикальный цилиндрический сварной аппарат, изготовленный из стали 10X18H9T, имеет высоту цилиндрической части 2,1 м, внутренний диаметр 1,1 м. Для загрузки и выгрузки катализатора в аппарате предусмотрена съемная крышка, крепящейся к корпусу по средствам фланцевого соединения, и нижним люком. На опорной балочной конструкции укладывается колосниковая решетка, накрываемая металлической сеткой с ячейками размером несколько меньшим размера зерен катализатора. Поверх сетки насыпается слой керамической или металлической насадки, препятствующей забиванию сетки частичками катализатора, а затем загружают катализатор через верх [36]. Сверху на катализатор укладывается сетка из нержавеющей стали, слой металлических колец и распределительная решетка. Гидравлическое сопротивление метанатора составляет 0,02-0,05Мпа.

2.2.1 Исходные данные для расчета метанатора

Состав газа поступающий на метанирование представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Состав газа

Наименование	Объем, % (вес.)
Двуокись углерода (CO ₂)	5,91
Окись углерода (CO)	0,006

Продолжение таблицы 2

Водород (H ₂)	55,281
Азот (N ₂)	18,405
Метан (CH ₄)	13,686
Аргон (Ar)	4,634
Аммиак (NH ₃)	1,927
He	0,16
Расход газа	13250 нм /ч
Температура поступающего газа	260-290°C
Давление в аппарате	35 кгс/см

Катализатор (НКМ-4А) термически стабилен при температуре $650 \pm 10^{\circ}\text{C}$. Для конструктивного расчета метанатора принимаем следующие параметры протекания процесса и основные параметры аппарата:

Температура на выходе из метанатора	605°C
Время протекания реакции	3,42 с
Объем катализатора	0,944 м
Внутренний диаметр аппарата	1,1 м
Высота слоя катализатора	1 м
Давление рабочее в аппарате	40атм
Рабочая температура в аппарате	280-600°C

2.2.2 Выбор конструкционного материала проектируемого аппарат

При выборе конструкционных материалов основным критерием является его химическая коррозионная стойкость в рабочей среде. Обычно материалы выбираются абсолютно или достаточно стойкие в рабочей среде.

В зависимости от срока службы аппарата к толщине стенки добавляют соответствующую прибавку на коррозию.

Другим критерием при выборе материала является расчетная температура стенки аппарата, так как с ее возрастанием, прочностные свойства материалов понижаются. Кроме того материалы должны обладать хорошей свариваемостью, допускать холодную механическую обработку, иметь низкую стоимость и быть не дефицитным.

Выбор конструкционного материала в проектируемом аппарате производится в соответствии с ГОСТ или ОСТ 26.291-94 «Сосуды и аппараты. Технические требования».

Расчетная температура корпуса принята 650°C, на случай аварийного проскока CO₂. Среднее давление в аппарате 35 кгс/см.

Для обеспечения нормальных условий эксплуатации и надежного расчетного срока службы аппарата все элементы конструкции, контактирующие с рабочей газовой средой изготавливаем из жаростойкой (окалиностойкой) стали 1X18H9T (ЭЯ1Т), фланцы из стали ХН35ВТЮ и стали 10X17Н13М2Т, болты из стали ХН35ВТЮ, трубопроводы из стали 10X17Н13М2Т применяются также и другие стали определенные соответствующей литературой [37].

2.2.3 Технологический расчет метанатора и расчет материального баланса

Реакции гидрирования оксидов углерода [5]:



Тепловой эффект реакции [6]:

+174 кДж/моль, при 260-290°C;

+188 кДж/моль, при 600°C.

Расчет материального баланса будем вести только по реакции (26), так как количество СО в исходном газе незначительно.

В условиях большого избытка водорода уравнение константы равновесия выглядит следующим образом [38]:

$$x = \frac{(P_{CH_4})(P_{CO_2})^2}{(P_{CO_2})(P_{H_2})^4} \quad (27)$$

где

$P_{CO_2} = (a \sim C(a))P$ - парциальное давление CO_2 , ат;

$P_{H_2} = (d - 4c\alpha)P$ - парциальное давление H_2 , ат;

$P_{CH_4} = (b + a\alpha)P$ - парциальное давление CH_4 , ат;

$P_{H_2O} = (c + 2a\alpha)P$ - парциальное давление H_2O , ат.

a, b, c, d - доли соответствующих компонентов.

Тогда константы равновесия при атмосферном давлении:

$$K_p = \frac{b + a\alpha (c + a\alpha)^2}{a - a\alpha (d - 4a\alpha)^4} \quad (28)$$

Так как зависимость константы равновесия от температуры логарифмическая и среднее значение константы равновесия в диапазоне температур 280-600°C будет соответствовать средней логарифмической температуре:

$$\frac{(600-280)}{2,3 \lg \frac{600}{280}} = 420^0C \quad (29)$$

но имея ввиду, что по мере возрастания температур характер зависимости будет компенсироваться восходящей по похожему, но обратному, закону зависимостью по высоте слоя катализатора. Поэтому расчет будем вести по средней арифметической температуре.

Доли соответствующих компонентов [39]: $a = 0,0591$; $b = 0,13868$; $c = 0$;
 $d = 0,55281$

Константа равновесия:

$$K_p = \frac{0,13868 + a0,0591 (0 + a0,0591)^2}{0,0591 - a0,0591 (0,55281 - 4a0,0591)^4} = 0,23282 \times 10^3 \text{ ат}^{-2} \quad (30)$$

Так как давление не сильно влияет на степень превращения, примем примерную степень превращения $\alpha = 98,2\%$.

Материальный баланс рассчитываем на двуокись углерода с учетом степень превращения: $m(CO_2) = 1538,567 \cdot 98,2\% = 1510,873 \text{ кг/час}$.

Мольные массы входящих в реакции веществ:

$M_{(CO_2)}$	44,0096	КГ/МОЛЬ
$M_{(4H_2)}$	8,0636	КГ/МОЛЬ
$M_{(CH_4)}$	16,0426	КГ/МОЛЬ
$M_{(2H_2O)}$	36,0306	КГ/МОЛЬ

Количество водорода:

$$m_{2(4H_2)} = m_{(CO_2)} \cdot M_{(4H_2)} / M_{(CO_2)}, \quad (31)$$

где

$m_{(CO_2)}$ – расход двуокиси углерода,

$M_{(4H_2)}$ - мольная масса водорода,

$M_{(CO_2)}$ – мольная масса двуокиси углерода

$$m_{2(4H_2)} = 1510,873 \cdot 8,0636 / 44,0096 = 276,827 \text{ кг/час.}$$

Количество метана:

$$m_1(CH_4) = m_{(CO_2)} \cdot M_{(CH_4)} / M_{(CO_2)} \quad (32)$$

где

$m_{(CO_2)}$ - расход двуокиси углерода,

$M_{(CH_4)}$ - мольная масса метана,

$M_{(CO_2)}$ - мольная масса двуокиси углерода.

$$m_1(CH_4) = 1510,873 \cdot 16,0426 / 44,0096 = 550,75 \text{ кг/час.}$$

Количество воды:

$$m_{(2H_2O)} = m_{(CO_2)} \cdot M_{(2H_2O)} / M_{(CO_2)}, \quad (33)$$

где, $m_{(CO_2)}$ - расход двуокиси углерода,

$M_{(2H_2O)}$ - мольная масса воды,

$M_{(CO_2)}$ мольная масса двуокиси углерода.

$$m_{(2H_2O)} = 1510,873 \cdot 36,0306 / 44,0096 = 1236,95 \text{ кг/час.}$$

Количество не прореагировавшей двуокиси углерода:

$$m_{l(CO_2)} = m_{2(CO_2)} - m_{(CO_2)} \quad (34)$$

$$m_{l(CO_2)} = 1538,567 - 1510,873 = 27,694 \text{ кг/час}$$

Количество не прореагировавшего водорода:

$$m_{(4H_2)} = m_1(H_2) - m_{2(H_2)} \quad (35)$$

$$m_{(4H_2)} = 659,226 - 276,827 = 382,39 \text{ кг/час.}$$

Суммарный расход веществ на входе в метанатор:

$$m_{\text{вход}} = m_{2(\text{CO}_2)} + m_{1(\text{H}_2)} + m_{(\text{N}_2)} + m_{(\text{CH}_4)} + m_{(\text{Ar})} + m_{(\text{NH}_3)} + m_{(\text{He})} \quad (36)$$

$$m_{\text{вход}} = 1538,567 + 659,226 + 3050,07 + 1298,76 + 1094,95 + 194,139 + 3,778 = 7839,49 \text{ кг/час.}$$

Плотность веществ:

Плотность двуокиси углерода [5]:

$$\rho_{\text{CO}_2} = 1,964 \text{ кг/м}^3;$$

Плотность водорода [5]:

$$\rho_{\text{H}_2} = 0,09 \text{ кг/м}^3;$$

Плотность азота [5]:

$$\rho_{\text{N}_2} = 1,25 \text{ кг/м}^3;$$

Плотность метана [5]:

$$\rho_{\text{CH}_4} = 0,716 \text{ кг/м}^3;$$

Плотность аргона [5]:

$$\rho_{\text{Ar}} = 1,783 \text{ кг/м}^3;$$

Плотность аммиака [5]:

$$\rho_{\text{NH}_3} = 0,760 \text{ кг/м}^3;$$

Плотность гелия [5, стр. 277]:

$$\rho_{\text{He}} = 0,178 \text{ кг/м}^3;$$

Плотность воды [5, стр. 394]:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,451 \text{ кг/м}^3;$$

Количество веществ на входе в метанатор [1]:

Двуокись углерода:

$$V_{1\text{CO}_2} = \frac{m_{2\text{CO}_2}}{\rho_{\text{CO}_2}} \quad (37)$$

$$V_{1\text{CO}_2} = \frac{1538,567}{1,964} = 783,075 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Водород:

$$V_{1\text{H}_2} = \frac{m_{1\text{H}_2}}{\rho_{\text{H}_2}}, \quad (38)$$

$$V_{1\text{H}_2} = \frac{659,226}{0,09} = 7324,73 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Азот:

$$V_{1_{N_2}} = \frac{m_{N_2}}{\rho_{N_2}}, \quad (39)$$

$$V_{1_{N_2}} = \frac{3050,07}{1,25} = 2438,66 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Метан:

$$V_{1_{CH_4}} = \frac{m_{CH_4}}{\rho_{CH_4}} \quad (40)$$

$$V_{1_{CH_4}} = \frac{1298,76}{0,716} = 1813,39 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Аргон:

$$V_{1_{Ar}} = \frac{m_{Ar}}{\rho_{Ar}}, \quad (41)$$

$$V_{1_{Ar}} = \frac{1094,95}{1,783} = 614,014 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Гелий:

$$V_{1_{He}} = \frac{m_{He}}{\rho_{He}}, \quad (42)$$

$$V_{1_{He}} = \frac{3,778}{0,178} = 21,2 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Процентное содержание реагентов на входе в метанатор % (об.):

Суммарный приход веществ в метанатор составляет 13250,39 м³/ч;

Двуокись углерода:

$V_{\text{вход}} - 100\%$

$V_{1_{CO_2}} - V1\%$

$$V1 = 783,075 \cdot 100 / 13250,39 = 5,909\% \text{ (об.)} \quad (43)$$

Водород:

$V_{\text{вход}} - 100\%$

$V_{1_{H_2}} - V2\%$

$$V2 = 7324,73 \cdot 100 / 13250,39 = 55,279\% \text{ (об.)} \quad (44)$$

Азот:

$V_{\text{вход}} - 100\%$

$V_{1_{N_2}} - V3\%$

$$V3 = 2438,66 \cdot 100 / 13250,39 = 18,404\% \text{ (об.)} \quad (45)$$

Метан:

$V_{\text{вход}} - 100\%$

$V1_{\text{CH}_4} - V4\%$

$$V4 = 1813,39 \cdot 100 / 13250,39 = 13,685\% \text{ (об.)} \quad (46)$$

Аргон:

$V_{\text{вход}} - 100\%$

$V1_{\text{Ar}} - V5\%$

$$V5 = 614,014 \cdot 100 / 13250,39 = 4,634\% \text{ (об.)} \quad (47)$$

Аммиак:

$V_{\text{вход}} - 100\%$

$V1_{\text{NH}_3} - V6\%$

$$V6 = 255,328 \cdot 100 / 13250,39 = 1,93\% \text{ (об.)} \quad (48)$$

Гелий:

$V_{\text{вход}} - 100\%$

$V1_{\text{He}} - V7\%$

$$V7 = 21,2 \cdot 100 / 13250,39 = 0,159\% \text{ (об.)} \quad (49)$$

Суммарный расход веществ на выходе из метанатора:

$$m_{\text{вых}} = m2_{(\text{CO}_2)} + m_{(\text{H}_2)} + m_{(\text{N}_2)} + m_{(\text{CH}_4)} + m1_{(\text{CH}_4)} + m_{(\text{Ar})} + m_{(\text{NH}_3)} + m_{(\text{He})} + m_{(2\text{H}_2\text{O})} \quad (50)$$

$$m_{\text{вых}} = 27,694 + 382,39 + 3050,07 + 1298,76 + 550,75 + 1094,95 + 194,139 + 3,778 + 1236,95 \\ = 7839,482 \text{ кг/час.}$$

Количество веществ на выходе из метанатора [1]:

Двуокись углерода:

$$V2_{\text{CO}_2} = \frac{m1_{\text{CO}_2}}{\rho_{\text{CO}_2}}, \quad (51)$$

$$V1_{\text{CO}_2} = \frac{27,694}{1,964} = 14,95 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Водород:

$$V2_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2}}{\rho_{\text{H}_2}}, \quad (52)$$

$$V2_{\text{H}_2} = \frac{382,39}{0,09} = 4248,869 \text{ м}^3/\text{ч} \quad (4.42)$$

Азот:

$$V_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{\rho_{N_2}}, \quad (53)$$

$$V_{N_2} = \frac{3050,07}{1,25} = 2438,66 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Метан:

$$V_{CH_4} = \frac{(m_{CH_4} + m_{1CH_4})}{\rho_{CH_4}}, \quad (54)$$

$$V_{CH_4} = \frac{1298,76 + 550,75}{0,716} = 2582,374 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Аргон:

$$V_{Ar} = \frac{m_{Ar}}{\rho_{Ar}}, \quad (55)$$

$$V_{1Ar} = \frac{1094,95}{1,783} = 614,014 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Гелий:

$$V_{He} = \frac{m_{He}}{\rho_{He}}, \quad (56)$$

$$V_{1He} = \frac{3,778}{0,178} = 21,2 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Вода:

$$V_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}}, \quad (57)$$

$$V_{H_2O} = \frac{1236,95}{0,451} = 2742,682 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Процентное содержание реагентов на выходе из метанатора % (об.); Суммарный выход веществ из метанатора составляет 12917,22 м³/ч; Процентное содержание реагентов на выходе из метанатора % (вес.):

Двуокись углерода:

$V_{\text{вход}} - 100\%$

$V_{CO_2} - V_8\%$

$$V_8 = 14,095 \cdot 100 / 12917,22 = 0,109\% \text{ (об.)} \quad (58)$$

Водород:

$V_{\text{вход}} - 100\%$

$$V_{2\text{H}_2} - V9\%$$

$$V9=4248,869 \cdot 100/12917,22=32,893\% \text{ (об.)} \quad (59)$$

Азот:

$$V_{\text{вход}} - 100\%$$

$$V_{2\text{N}_2} - V10\%$$

$$V10=2438,66 \cdot 100/12917,22=18,879\% \text{ (об.)} \quad (60)$$

Метан:

$$V_{\text{вход}} - 100\%$$

$$V_{2\text{CH}_4} - V11\%$$

$$V11=2582,374 \cdot 100/12917,22=19,99\% \text{ (об.)} \quad (61)$$

Аргон:

$$V_{\text{вход}} - 100\%$$

$$V_{2\text{Ar}} - V12\%$$

$$V12=614,014 \cdot 100/12917,22=4,753\% \text{ (об.)} \quad (62)$$

Аммиак:

$$V_{\text{вход}} - 100\%$$

$$V_{2\text{NH}_3} - V13\%$$

$$V13=255,328 \cdot 100/12917,22=1,976\% \text{ (об.)} \quad (63)$$

Гелий:

$$V_{\text{вход}} - 100\%$$

$$V_{2\text{He}} - V14\%$$

$$V14=21,2 \cdot 100/12917,22=0,164\% \text{ (об.)} \quad (64)$$

Вода:

$$V_{\text{вход}} - 100\%$$

$$V_{2\text{H}_2\text{O}} - V15\%$$

$$V15=21,2 \cdot 100/12917,22=21,236\% \text{ (об.)} \quad (65)$$

Сводные таблицы полученных в результате расчета данных:

Таблица 4.1-Вход реагентов

Наименование веществ	Формула вещества	Мольная масса, кг/моль	Состав, % (об.)	Поток, м /ч	Поток,кг/ч
Двуокись углерода	CO ₂	44,0096	5,909	783,075	1538,567
Водород	4H ₂	8,0636	55,279	7324,73	659,226
Азот	N ₂	28,0134	18,404	2438,66	3050,07
Метан	CH ₄	16,0426	13,685	1813,39	1298,76
Аргон	Ar	39,948	4,634	614,014	1094,95
Аммиак	NH ₃	17,03055	1,93	255,328	194,139
Гелий	He	4,002602	0,159	21,2	3,778
Суммарный расход (Q_{Вх};) 			100	13250,39	7839,49

Таблица 4.2-Выход продукта

Наименование веществ	Формула вещества	Мольная масса, кг/моль	Состав, % (об.)	Поток, м /ч	Поток, кг/ч
Двуокись углерода	CO ₂	44,0096	0,109	14,095	27,694
Водород	4H ₂	8,0636	32,893	4248,869	382,39
Азот	N ₂	28,0134	18,879	2438,66	3050,07
Метан	CH ₄	16,0426	19,99	2582,374	1849,511
Аргон	Ar	39,948	4,753	614,014	1094,95
Аммиак	NH ₃	17,03055	1,976	255,328	194,139
Гелий	He	4,002602	0,164	21,2	3,778
Вода	2H ₂ O	36,0306	21,232	2742,682	1236,95
Суммарный расход (Q_{Вх};) 			100	12917,22	7839,482

Расчет отклонения в материальном балансе метанатора:

$$\Delta V = \frac{V_{\text{вход}} - V_{\text{вых}}}{V_{\text{вых}}} \cdot 100\%, \quad (66)$$

$$\Delta V = ((13250,39 - 12917,22) / 12917,22) \cdot 100 = 2,579 \%$$

2.2.4 Расчет теплового баланса

Количество тепла, поступающее с сырьем в метанатор [13]:

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{Вх}} + Q_{\text{р}} \quad (67)$$

где

Q_{ВХ} - количество тепла вносимого газовой смесью, входящей в

метанатор, кДж;

Q_P - тепло реакции метанирования, кДж.

Количество тепла вносимого газовой смесью, входящей в метанатор [13]:

$$Q_{BX} = S_{BX} \cdot C_{BX} \cdot t_{BX} \quad (68)$$

где

S_{BX} - количество газовой смеси на входе в метанатор, кмоль;

c_{BX} - теплоемкость газовой смеси на входе, кДж/кмоль*град;

t_{BX} - температура газовой смеси на входе, °С.

Количество газовой смеси на входе в метанатор:

$$S_{BX} = V_{1CM}/22,4 = 13250,39/22,4 = 591,5 \text{ кмоль} \quad (69)$$

Свойства входящих в метанатор веществ, в расчетном диапазоне температур T_P = 280 - 600 °С:

Теплоемкость двуокиси углерода [12]:

$$C_{CO_2} = 41,87 \text{ кДж/кмоль*град};$$

Теплоемкость водорода [12]:

$$C_{H_2} = 29,37 \text{ кДж/кмоль*град};$$

Теплоемкость азота [12]:

$$C_{N_2} = 29,7 \text{ кДж/кмоль*град};$$

Теплоемкость метана [12]:

$$C_{CH_4} = 42,62 \text{ кДж/кмоль*град};$$

Теплоемкость аргона [12]:

$$C_{Ar} = 21,53 \text{ кДж/кмоль*град};$$

Теплоемкость аммиака [12]:

$$C_{NH_3} = 47,725 \text{ кДж/кмоль*град};$$

Теплоемкость гелия [12]:

$$C_{He} = 29 \text{ кДж/кмоль*град}$$

Теплоемкость воды [12]:

$$C_{H_2O} = 42,23 \text{ кДж/кмоль*град}$$

Количество тепла вносимого газовой смесью, входящей в метанатор [42,43]:

$$Q_{\text{ВХ}} = 591,5 * 31,97 * 280 = 5294871,4 \text{ Дж} = 5294,8714 \text{ кДж} \quad (70)$$

2.2.5 Кинетика процесса метанирования

Кинетика процесса метанирования изучена недостаточно точно, поэтому при расчете необходимых величин будем использовать метод приближения.

Анализируя имеющиеся материалы, можем сделать вывод о том, что средняя скорость процесса в интервале температур 280-600 °С будет примерно равна половине начальной скорости гидрирования оксида углерода на никелевом катализаторе, то есть если [44,45]:

$$r_{\text{CO}_2} = 0,5 \frac{1,1 \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{1 + 1,5 \cdot P_{\text{H}_2}}, \quad (71)$$

$$\begin{aligned} r_{\text{CO}_2} &= 0,5 \frac{1,1 \cdot 35 * 0,05990 * (35 * 0,55279)}{1 + 1,5 \cdot (35 * 55279)} = \frac{0,1666 \frac{\text{кмоль}}{\text{кг}}}{\text{ч}} \\ &= 77,66 * \frac{10^{-6} \text{ м}^3}{\text{кг}} / \text{ч} \end{aligned}$$

где

P - давление в аппарате, P = 35 кгс/см².

Насыпная плотность катализатора:

$$\gamma = 1000 \div 1300 \text{ кг/м}^3$$

Температура смеси на входе в метанатор:

$$T_{\text{ВХ}} = 280 \text{ °С}$$

Температура смеси на выходе из метанатора:

$$T_{\text{ВЫХ}} = 605 \text{ °С}$$

Средняя арифметическая температура:

$$\begin{aligned} T_{\text{ср}} &= \frac{T_{\text{ВХ}} + T_{\text{ВЫХ}}}{2}, \quad (72) \\ T_{\text{ср}} &= \frac{208 + 605}{2} = 442,5 \text{ °С} \end{aligned}$$

Объемная скорость в метанаторе:

$$\omega = \frac{V_{\text{ВЫХ}}}{V_{\text{к}}}, \quad (73)$$

$$\omega = \frac{13250.39}{0.9429} = 14051.367 \text{ч}^{-1}$$

Объемная скорость получается несколько больше используемой для очистки газа от оксидов углерода в производстве аммиака, но так как расчет идет по максимальному расходу, то объемная скорость 14000ч^{-1} будет максимальной для аппарата метанирования, к тому же нам не требуется тонкой очистки газа, так как имеется возможность подавать во вторичный риформинг до 6% диоксида углерода [46,47].

2.2.6 Технологический расчет реактора

Линейная скорость газа в аппарате: $v =$

0,3 — 0,4 м/с

Внутренний диаметр реактора [15]:

$$dp = \frac{4 \cdot V_{\text{см}}}{\pi \cdot v} \quad (74)$$

$$dp = \frac{4 \cdot 0,276}{3,14 \cdot 0,3} = 1,08 \text{м}$$

Высота слоя катализатора [15]:

$$H = \frac{4 \cdot V_k}{\pi \cdot d_p^2}, \quad (75)$$

$$H = \frac{4 \cdot 0,9429}{3,14 \cdot 1,08^2} = 1,02 \sim 1 \text{м}$$

ГЛАВА 3. ЭКОНОМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ

Замена традиционной схемы сжигания продувочных и танковых газов производства аммиака на принципиально новую схему повторного использования их в процессе привела к следующим технико-экономическим изменениям:

1. Производительность установки была увеличена по сравнению с базовым вариантом с 59,7 т/ч до 63,88 т/ч, фонд рабочего времени остался прежним 8040 ч/год;

2. Снизилось количество выбросов в атмосферу.

В результате применения данной схемы изменений в потреблении сырья не произошло [48,49,50].

3.1 Расчёт годовой производственной мощности

Таблица 3.1-Краткая характеристика сравниваемых вариантов

Базовый вариант	Проектный вариант
Установка производства аммиака мощностью 59,7 т/ч, фонд рабочего времени 8040 ч/год.	Установка производства аммиака мощностью 63,88т/ч, фонд рабочего времени 8040 ч/год.

Таблица 3.2 - Результаты расчетов

№ п/п	Показатели	Количество	
		базовый	проект
1	Календарная продолжительность года, сут.		365
2	Простои оборудования по графику ППР, сут.		30
3	Эффективное время работы оборудования, сут.		335
4	Эффективное время работы оборудования, час		8040
5	Часовая производительность оборудования, т/час		59,7
6	Годовая мощность производства		479988

3.2 Организация труда рабочих

Таблица 3.4 - Четырех бригадный график сменности

Дни/ часы	Дни месяца														
	1 21	2 22	3 23	4 24	5 25	6 26	7 27	8 28	9 29	10 30	11 31	12	13 17	14 18	15 19
С 8 до 20	Б	В	Г	А	Б	В	Г	А	Б	В	Г	А	Б	В	Г
С 20 до 8	А	Б	В	Г	А	Б	В	Г	А	Б	В	Г	А	Б	В
Выходн ые	Г	А	Б	В	Г	А	Б	В	Г	А	Б	В	Г	А	Б
	В	Г	А	Б	В	Г	А	Б	В	Г	А	Б	В	Г	А

На установке по производству аммиака производственная работа организована двумя часовыми сменами по четырех бригадному методу, так как на предприятии непрерывное производство [51,52,53].

Действительный фонд рабочего времени одного рабочего:

$$\Phi_{др} = D_k * T_{дсм} / 2 \quad (75)$$

где

D_k – количество календарных дней в году, дн;

$T_{дсм}$ – действительная продолжительность смены, ч.

$$\Phi_{др} = 365 * 12 / 2 = 2190 \text{ ч,}$$

Количество часов переработки сверх нормы рабочего времени:

$$\Phi_{пер} = \Phi_{др} - \Phi_{нр} \quad (76)$$

где

$\Phi_{др}$ – действительный фонд рабочего времени одного рабочего, ч;

$\Phi_{нр}$ – номинальный годовой фонд времени одного рабочего, ч.

$$\Phi_{пер} = 2190 - 1970 = 220 \text{ ч,}$$

Действительный эффективный фонд времени одного рабочего:

$$\Phi_{эдр} = \Phi_{др} * (1 - B_o / 100) \quad (77)$$

где

$\Phi_{др}$ – действительный фонд рабочего времени одного рабочего, ч;

B_o – планируемый процент времени на отпуск рабочих, болезни, %.

$$\Phi_{эдр} = 2190 * (1 - 12 / 100) = 1927,2 \text{ ч.}$$

Коэффициент подмены:

$$K_{\text{подм}} = \Phi_{\text{др}} / \Phi_{\text{эдр}} = 2190 / 1927,2 = 1,136 \text{ ч}, \quad (78)$$

где

$\Phi_{\text{др}}$ – действительный фонд рабочего времени одного рабочего, ч;

$\Phi_{\text{эдр}}$ – действительный эффективный фонд времени одного рабочего, ч.

Списочная численность:

$$Ч_{\text{сп}} = K_{\text{подм}} * Ч_{\text{я}} = 1,136 * 8 = 9 \text{ чел}, \quad (79)$$

где

$K_{\text{подм}}$ – коэффициент подмены;

$Ч_{\text{я}}$ – явочное число рабочих в сутки, чел.

Аналогично формуле рассчитываем списочную численность для остальных рабочих. Результаты заносим в таблицу 3.5

Таблица 3.5-Штаты рабочих цеха

Состав Бригады	Разряд	Явочное число рабочих		Коэффициент подмены		Списочная численность рабочих в бригаде	
		в смену		в сутки			
1.Производственные рабочие							
1.1) аппаратчик							
		6	4	8	1,136	9	
1.2) аппаратчик							
		6	5	10	1,136	12	
1.3) слесарь							
		6	4	8	1,136	9	
1.4) электрик							
		6	7	14	1,136	16	
1.5) слесарь КИПиА							
		6	4	8	1,136	9	
2. Дежурный персонал							
2.1) дежурный слесарь							
		6	6	10	1,136	12	
Итого							
			30	60		67	

Расчет численности ИТР показываем в таблице 3.6

Таблица 3.6-Расчет численности ИТР

Наименование должностей	Кол-во штатных единиц	Должностной оклад
Начальник цеха	1	50000
Заместитель начальника цеха	1	35000
Мастер смены	4	25000
Энергетик	1	25000
Механик цеха	1	25000

3.3 Заработная плата рабочих

Тарифная ставка рабочего 6 – го разряда = 78,1 руб/час.

Оплата по тарифу:

$$Z_{\text{тар}} = T_{\text{ст.6.раз}} * \Phi_{\text{эдр}} * \Sigma \text{Ч}_{\text{сп}}, \quad (80)$$

где

$T_{\text{ст.6.раз}}$ – тарифная ставка рабочего 6 – го разряда, руб./час;

$\Phi_{\text{эдр}}$ – действительный эффективный фонд времени одного рабочего, ч;

$\text{Ч}_{\text{сп}}$ – списочная численность рабочих, чел.

$$Z_{\text{тар}} = 78,1 * 1927,2 * 67 = 10084459,44 \text{ руб.}$$

Расчет премии:

$$Z_{\text{прем}} = Z_{\text{тар}} * K_{\text{прем}}, \quad (81)$$

где

$Z_{\text{тар}}$ – оплата по тарифу, руб;

$K_{\text{прем}}$ – коэффициент премирования.

$$Z_{\text{прем}} = 10084459,44 * 0,2 = 2016891,89 \text{ руб.}$$

Доплата за работу в праздничные дни:

$$Z_{\text{праз}} = T_{\text{ст.6.раз}} * t_{\text{см}} * \text{П}_{\text{см}} * \text{Ч}_{\text{я}} * \text{Д}_{\text{пр}}, \quad (82)$$

где

$T_{\text{ст.6.раз}}$ – тарифная ставка рабочего 6 – го разряда, руб./час;

$t_{\text{см}}$ – продолжительность смены, ч;

$\text{П}_{\text{см}}$ – число смен в сутки,

$\text{Ч}_{\text{я}}$ – явочное число рабочих в смену, чел;

$\text{Д}_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году, дн.

$$Z_{\text{праз}} = 78,1 * 12 * 2 * 30 * 14 = 787248 \text{ руб.}$$

Доплата за работу в ночное время:

$$Z_{\text{ноч}} = Z_{\text{тар}} * (1 + K_{\text{н}}) / 3, \quad (83)$$

где

$Z_{\text{тар}}$ – оплата по тарифу, руб.;

$K_{\text{н}}$ – коэффициент доплат за работу в ночное время.

$$Z_{\text{ноч}} = 10084459,44 * (1 + 0,2) / 3 = 4033783,78 \text{ руб.}$$

Оплата дней отпуска:

$$З_{\text{отп}} = З_{\text{осн}} * (\Phi_{\text{др}} - \Phi_{\text{эдр}}) / \Phi_{\text{эдр}}, \quad (84)$$

где

$З_{\text{осн}}$ – основной фонд заработной платы, руб.;

$\Phi_{\text{др}}$ – действительный фонд рабочего времени одного рабочего, ч;

$\Phi_{\text{эдр}}$ – действительный эффективный фонд времени одного рабочего, ч.

$$З_{\text{отп}} = 16988383,11 * (2190 - 1927,2) / 1927,2 = 2316597,7 \text{ руб.}$$

Оплата ученических отпусков:

$$З_{\text{осн}} * T_{\text{уч}} / \Phi_{\text{эдр}} = 16988383,11 * 28 / 1927,2 = 246821,67 \text{ руб.}, \quad (85)$$

где

$З_{\text{осн}}$ – основной фонд заработной платы, руб.;

$T_{\text{уч}}$ – продолжительность ученического отпуска, дн;

$\Phi_{\text{эдр}}$ – действительный эффективный фонд времени одного рабочего, ч.

Оплата выполнения государственных обязанностей:

$$З_{\text{гос}} = З_{\text{осн}} * T_{\text{гос}} / \Phi_{\text{эдр}} \quad (86)$$

где

$З_{\text{осн}}$ – основной фонд заработной платы, руб.;

$T_{\text{гос}}$ – время выполнения гос. обязанностей, дн;

$\Phi_{\text{эдр}}$ – дополнительный фонд заработной платы.

$$З_{\text{гос}} = 16988383,11 * 1 / 1927,2 = 8815,07 \text{ руб.}$$

$$З_{\text{доп}} = З_{\text{отп}} + З_{\text{уч}} + З_{\text{гос}}, \quad (87)$$

где

$З_{\text{отп}}$ – оплата дней отпуска, руб.;

$З_{\text{уч}}$ – оплата ученических отпусков, руб.;

$З_{\text{гос}}$ – оплата выполнения государственных обязанностей, руб.

$$З_{\text{доп}} = 2316597,7 + 246821,67 + 8815,07 = 2572234,44 \text{ руб.}$$

Годовой фонд заработной платы:

$$З_{\text{год}} = З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}, \quad (88)$$

где

$З_{\text{осн}}$ – основной фонд заработной платы, руб.;

$Z_{\text{доп}}$ – дополнительный фонд заработной платы, руб.

$$Z_{\text{год}}=16988383,11+2572234,44 = 19560617,55\text{руб.}$$

Отчисления на единый социальный налог:

$$ЕСН=Z_{\text{год}} * K_c, \quad (89)$$

где

$Z_{\text{год}}$ - годовой фонд заработной платы, руб.;

K_c – единый социальный налог (26,2%).

$$ЕСН=19560617,55*0,262= 5124881,8 \text{руб.}$$

3.4 Расчет годового фонда заработной платы ИТР

Основная заработная плата:

$$Z_{\text{годИТР}}=T_{\text{окл}} * 12 * Ч_{\text{спИТР}} \quad (90)$$

где

$T_{\text{окл}}$ – оклад, руб;

12 – количество месяцев в году;

$Ч_{\text{спИТР}}$ – число ИТР, чел.

$$Z_{\text{годИТР}}=50000*12*1+35000*12*1+25000*12*6=2820000 \text{руб.}$$

Аналогично рассчитываем премию. Она начисляется в зависимости от процента ($P = 40\%$) по премиальному положению ИТР.

$$Z_{\text{прем}}=2820000 * 0,4= 1128000 \text{руб.},$$

Доплата за работу в праздничные дни:

$$Z_{\text{праз}}=T_{\text{окл}}/176*t_{\text{см}} * П_{\text{см}} * Ч_{\text{я}} * Д_{\text{пр}}, \quad (91)$$

где

$T_{\text{окл}}$ – оклад, руб.;

176 – количество рабочих часов в месяц ИТР;

$t_{\text{см}}$ – продолжительность смены, ч;

$П_{\text{см}}$ – число смен в сутки,

$Ч_{\text{я}}$ – явочное число рабочих в смену, чел;

$Д_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году, дн.

$$Z_{\text{праз}} = 50000/176*8*1*1*14 + 35000/176*8*1*1*14 + 25000/176*8*6*1*14 = 218181,82 \text{ руб.}$$

Аналогично рассчитываем для ИТР.

Доплата за работу в ночное время:

$$Z_{\text{ноч}} = 2820000*(1+0,2)/3 = 1128000 \text{ руб.}$$

Расчет годового фонда заработной платы И.Т.Р.:

$$Z_{\text{год}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (92)$$

$$Z_{\text{год}} = 5294181,82 + 256363,64 = 5550545,46 \text{ руб.}$$

Отчисления на единый социальный налог:

$$ЕСН = Z_{\text{год}} * K_c, \quad (93)$$

$$ЕСН = 5550545,46 * 0,262 = 1454242,91 \text{ руб.}$$

Результаты сводим в таблицу 3.7

Таблица 3.7-Расчёт фонда заработной платы рабочих цеха

Группа рабочих	Численность рабочих	Оплата	Доплата	Основной фонд заработной платы	Дополнительная заработная плата	Годовой фонд заработной платы	Отчисления на социальное страхование
			Премия	Праздничные	Ночная смена		
1.Производственные рабочие	67	10084459,44	2016891,89	787248	4033783,78	16988383,11	2572234,44
2. ИТР	8	2820000	1128000	218181,82	1128000	5294181,82	256363,64
Итого		12904459,44	3144891,89	1005429,82	5161783,78	22282564,93	2828598,08

3.5 Расчёт себестоимости продукции

Основная заработная плата рабочим на 1 тонну продукции:

$$Z_{\text{осн.уд}} = Z_{\text{осн}} / M, \quad (94)$$

где

$Z_{\text{осн}}$ - основной фонд заработной платы, руб.;

M - годовая мощность производства, т/год.

$$Z_{\text{осн.уд}} = 22282564,93 / 513595,2 = 43,38 \text{ руб.}$$

Дополнительная заработная плата рабочим на 1 тонну продукции:

$$Z_{\text{доп.уд}} = Z_{\text{доп}} / M, \quad (95)$$

где

$Z_{\text{доп}}$ - дополнительный фонд заработной платы, руб.;

M - годовая мощность производства, т/год.

$$Z_{\text{доп.уд}} = 2828598,08 / 513595,2 = 5,5 \text{ руб.}$$

Удельный социальный налог на продукцию:

$$ECH_{\text{уд}} = ECH / M, \quad (96)$$

где

ECH - отчисления на единый социальный налог, руб.;

M - годовая мощность производства, т/год.

$$ECH_{\text{уд}} = 6579124,71 / 513595,2 = 12,81 \text{ руб.}$$

3.6 Расчет расходов на содержание и эксплуатацию оборудования

Текущей ремонт и содержание оборудования - 30% от амортизации оборудования.

$$489100 * 0,3 = 146730 \text{ руб.}$$

Износ и восстановление инструментов – 5% от амортизации оборудования.

$$489100 * 0,05 = 24455 \text{ руб.}$$

Прочие расходы – 1 % от амортизации.

$$489100 * 0,01 = 4891 \text{ руб.}$$

Полученные результаты заносим в таблицу 3.8.

Таблица 3.8-Затраты на содержание и эксплуатацию оборудования

№ п/п	Наименование статей расходов	Сумма, руб.
1	Амортизация производственного оборудования	489100
2	Текущий ремонт и содержание оборудования	146730
3	Износ и восстановление инструментов	24455
4	Прочие расходы	4891
	Итого	665176

Затраты на 1 тонну продукции составят:

$$Z_{(1т)} = \Sigma_{\text{затр}} / M, \quad (97)$$

где

$\Sigma_{\text{затр}}$ - затраты на содержание и эксплуатацию оборудования, руб.;

M - годовая мощность производства, т/год.

$$Z_{(1т)} = 665176 / 513595,2 = 1,29 \text{ руб.}$$

3.7 Расчет цеховых расходов

Содержание цехового персонала – включает годовую заработную плату и отчисления на ЕСН ИТР.

$$5550545,46 + 1454242,91 = 7004788,37 \text{ руб.}$$

Амортизация зданий – по данным сметы.

Содержание зданий – по данным сметы.

Затраты на реализацию, опыты, исследования – 1 % от общей заработной платы всех работников.

Затраты на охрану труда – 10 % от зарплаты всех работающих.

Прочие расходы – 0,5% от общей заработной платы всех работников.

Таблица 3.9-Затраты на цеховые нужды

№ п/п	Наименование статей расхода	Сумма, руб.
1	Содержание цехового персонала	7004788,37
2	Амортизация зданий	4761450
3	Содержание зданий	14284350
4	Затраты на реализацию, опыты, исследования	251111,63
5	Затраты на охрану труда	2511116,3
6	Прочие расходы	125555,81
	Итого	28938372,11

Затраты на цеховые нужды на 1 тонну продукции рассчитываем аналогично:

$$Z_{(1т)} = 28938372,11 / 513595,2 = 56,34 \text{ руб.}$$

3.8 Расчёт экономической эффективности проектных решений

3.8.1. Снижение себестоимости

Себестоимость 1 тонны продукции, по проектному варианту в %:

$$X=C_2*100/ C_1=5434,8484*100/ 5442,94= 99,85 \%. \quad (98)$$

где

C_2 – себестоимость одной тонны продукции по проектному варианту, руб.;

C_1 – себестоимость одной тонны продукции по базовому варианту, руб.

Процент снижения себестоимости $100 - 99,85 = 0,15 \%$.

3.8.2. Ожидаемая прибыль

$$\Pi_{\text{ож}}=(C_1- C_2)*M, \quad (99)$$

где

C_1 – себестоимость одной тонны продукции по базовому варианту, руб.;

C_2 – по проектному, руб.;

M – производственная мощность, т/год.

$$\Pi_{\text{ож}}=(5442,94-5434,8484)* 513595,2 = 4155806,92 \text{ руб.}$$

3.8.3. Налог на прибыль

$$H_{\text{пр}}=\Pi_{\text{ож}} *K_{\text{нал}}, \quad (100)$$

где

$\Pi_{\text{ож}}$ - ожидаемая прибыль, руб.;

$K_{\text{нал}}$ – 24 % налог на прибыль.

$$H_{\text{пр}}=4155806,92 *24/100 = 997393,66 \text{ руб}$$

3.8.4. Чистая ожидаемая прибыль

$$\Pi_{\text{чист}}=\Pi_{\text{ож}} - H_{\text{пр}}, \quad (101)$$

где

$\Pi_{\text{ож}}$ - ожидаемая прибыль, руб.;

$H_{\text{пр}}$ - налог на прибыль, руб.

$$\Pi_{\text{чист}}=4155806,92 - 997393,66 =3158413,26 \text{ руб.}$$

3.8.5 Срок окупаемости капитальных вложений

$$T_{ок} = K_{соп} / П_{чист}, \quad (102)$$

где

$K_{соп}$ – сопутствующие капитальные затраты, руб.;

$П_{чист}$ - чистая ожидаемая прибыль, руб.

$$T_{ок} = 9182139,2 / 3158413,26 = 2,9 \text{ года}$$

3.9 Вывод

В результате замены конструкции распределительного устройства и теплообменников для подогрева С4-фракции произошли следующие экономические изменения:

№ п/п	Показатели	Ед.изм.	Базовый проект	Проектный вариант	Отклонения
1.	Производственная мощность	т/год	479988	513595,2	33607,2
2.	Себестоимость продукции	руб/т	5442,94	5434,8484	-8,0916
3.	Условно-годовая экономия	руб	-	4155806,92	-
4.	Капитальные вложения	руб	-	9182139,2	-
5.	Чистая прибыль	руб	-	3158413,26	-
6.	Срок окупаемости	лет	-	2,9	-

В результате проведенного экономического расчета внедрения нового оборудования, увеличивающего мощность агрегата аммиака до 513,6 тыс. т/год общие капитальные вложения составили 9182139,2 руб., себестоимость продукции – 5434,8484 руб./т, чистая прибыль – 3158413,26 руб., срок окупаемости – 2,9 года, следовательно, проект эффективен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализация идеи - ввода продувочного газа перед второй ступенью риформинга, позволит развить направление полной утилизации продувочного газа путем отвода части газа на выделение аргона и гелия, что повысит экологичность агрегата производства аммиака и снизит энерго- и ресурсопотребление на 3-5% и повысит производительность на 5-9%.

В работе достигнуты следующие результаты:

1) проведен анализ состояния вопроса переработки продувочного газа производства аммиака.

2) проведен литературный обзор процесса метанирования, на основании которого были приняты ряд допущений и приближений необходимых для расчета плохо изученного процесса метанирования диоксида углерода.

3) разработана технология переработки продувочного газа.

По результатам проделанной работы можно выделить ряд преимуществ предлагаемой технологии:

- компактность аппаратов в отдельности и как результат в совокупности. Имеется возможность установки одного аппарата на другой, что может существенно снизить занимаемую ими площадь, т.е. можно использовать уже имеющиеся в цехе площади под установку данной аппаратуры.
- небольшие капитальные вложения в реализацию проекта;
- положительный экологический эффект и положительный экономический эффект (экономия сырья, снижение себестоимости продукции).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Казиев В. М. Введение в анализ, синтез и моделирование систем [Электронный ресурс] : [учебное пособие] / В. М. Казиев. - 2-е изд., испр. - Москва : ИНТУИТ, 2016. - 270 с. - (Основы информационных технологий)
2. Рогачев А. С. Горение для синтеза материалов [Электронный ресурс] : Введение в структурную макрокинетическую : [монография] / А. С. Рогачев, А. С. Мукасян. - Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2013. - 398 с.
3. Новые процессы органического синтеза/ Б. Р. Серебряков [и др.] ; под ред. С. П. Черных. - Москва : Химия, 1989. - 399 с.
4. Сайриддинов С. Ш. Механика жидкости и газа : учеб. пособие / С. Ш. Сайриддинов ; науч. ред. В. А. Селезнев. - Тольятти : ТГУ, 2001. - 338 с. : ил. - Библиогр.: с. 335. - Прил.: с. 305-334. - 100-00.
5. Синтез аммиака. – Под редакцией Л.Д. Кузнецова, – МЗ.: Химия, 1982. 296 с.: ил.
6. Кязимов К. Г. Основы газового хозяйства : учеб. для проф. учеб. заведений / К. Г. Кязимов, В. Е. Гусев. - 3-е изд., перераб. и доп. - Москва : Высш. шк., 2000 ; : Академия. - 461, [1] с. : ил. - (Профессия).
7. Производство аммиака/Под редакцией В.П. Семенова, – М.: Химия, 1985, 368с.: ил.
8. А.Д. Домашнев. «Конструирование и расчет химических аппаратов». Москва.: МАШГИЗ, 1961.
9. Швыдкий В. С. Теоретические основы очистки газов : учеб. для вузов по напр. "Металлургия" / В. С. Швыдкий, М. Г. Ладыгичев, Д. В. Швыдкий. - Москва : Машиностроение, 2001. - 502 с.
10. Маньковский О. Н. Теплообменная аппаратура химических производств : инж. методы расчета / О. Н. Маньковский, А. Р. Толчинский, М. В. Александров ; под ред. П. Г. Романкова, М. И. Курочкиной. - Ленинград : Химия, 1976. - 366, [1] с. : ил.

11. Зимон А. Д. Коллоидная химия : учебник / А. Д. Зимон. - Изд. 4-е, испр. и доп. ; Гриф МО. - Москва : Агар, 2003. - 318 с. : ил. - Библиогр.: с. 312. - Слов. осн. терминов и предм. указ.: с. 313-318.

12. Общая химическая технология / Под ред. В.П. Мухленова. Изд. 2, перераб. и доп. Учебник для химико-технологических специальностей вузов. М.: Высш. шк., 1970. 600с.

13. С.Вейлас «Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов». Изд. второе, исправленное. Под редакцией проф. П.А.Семенова – Москва: Химия, 1967.

14. Основы химической технологии: Учеб. для студентов хим.-технол. спец. вузов/И.П.Мухленова.-4-е изд., перераб. и доп.- М.:Высш. шк., 1991. 463с.:ил.

15. Бекин Н.Г. и др. Сборник задач по расчету машин и аппаратов химических производств.:Учеб. пособие для студентов вузов специальности «Машины и аппараты химических производств»/Н.Г.Бекин, В.А.Немытков, С.Ф.Стусь.- М.:Машиностроение, 1992. 208с.:ил.

16. Перегуд Е. А. Химический анализ воздуха промышленных предприятий : рекомендуемые методы определения предельно допустимых концентраций вредных веществ в воздухе / Е. А. Перегуд, Е. В. Гернет. - 2-е изд., испр. и доп. - Ленинград : Химия, 1970. - 440 с. : ил. - Библиогр.: с. 432-437. - Прил.: с. 416-430. - Указ.: с. 438-440. - 19-39.

17. ГОСТ 26-771-73 «Сосуды и аппараты. Методы расчета укрепления отверстий в обечайках корпуса, переходах и днищах.»

18. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учеб. для вузов / под ред. В. И. Ксензенко. - 2-е изд., стер. ; Гриф МО. - Москва : Колос С, 2003. - 328 с. : ил. - (Учебники и учебные пособия для студентов вузов). - Библиогр. в конце гл.

19. Иванов Ю. А. Хранение и транспортировка жидкого аммиака / Ю. А. Иванов, И. И. Стрижевский. - Москва : Химия, 1991. - 71 с. : ил. - Библиогр.: с. 71.

20. Соколов Е.Я., Зингер Н.М. Струйные аппараты. – 3-е изд., перераб. – М.: Энергоатомиздат, 1989. 352 с.: ил.
21. Постоянный технологический регламент производство аммиака мощность 450 тыс. т/год.
22. 1. Дрейер, А. А. Твердые промышленные и бытовые отходы, их свойства и переработка [Текст] / А. Сачков, К. Никольский, Ю. Маринин, А. Миронов. : «Экология городов», 1997. – 198 с.
23. Метанол : свойства, производство, применение. Т. 1 / А. К. Чернышев [и др.] ; под общ. ред. В. А. Даута. - Москва : Инфохим, 2011. - 458 с. : ил. - Библиогр.: с. 439-458.
24. Рябцев И. И. Производство газа из жидких топлив для синтеза аммиака и спиртов / И. И. Рябцев, А. Е. Волков. - Москва : Химия, 1968. - 207 с. : ил. - Библиогр.: с. 205-207.
25. Гаршин А. П. Общая и неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, химических реакциях : учеб. пособие для студентов вузов, обуч. по направлению 050100 "Естественнонаучное образование" / А. П. Гаршин. - Гриф УМО. - Санкт-Петербург : Питер, 2011. - 285 с. : ил. - (Учебное пособие). - Библиогр.: с. 279. - Прил.: с. 272-278.
26. Проблемы ТБО и действия общественности [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://lipgarbage.narod.ru>
27. Кузнецова И. М. Общая химическая технология : Материальный баланс химико-технологического процесса: учеб. пособие для вузов / И. М. Кузнецова, Х. Э. Харлампики, Н. Н. Батыршин. - Гриф УМО. - Москва : Логос, 2007. - 263 с. : ил. - (Новая студенческая библиотека). - Библиогр.: с. 263.
28. Орлов В.П. / Процессы и аппараты химической технологии. Справочные материалы. Учебное издание. Екатеринбург: УГЛТУ, 2002.-121с.
29. Айнштейн В.Г. / Процессы и аппараты химической технологии. Учебник.- М: Высшая школа,2003. – 1730с.
30. Калверта С.Ю. Защита атмосферы от промышленных загрязнений / С.Ю. Калверта. – М.: Metallurgia, 2013. – 78 с.

31. Ковалева Н.Г. Использование отходов производства и устранение вредных выбросов / Н.Г. Ковалева. – М.: Недра, 2012. – 116 с.
32. Комаров В.И. Проблемы экологии в промышленности / В.И. Комаров, Т.А. Мануйлова. – М.: Юнити, 2012. – 54с.
33. Тихвинская М.Ю., Волынский В.Е. / Практикум по химической технологии. Учеб. пособие для студентов пед. ин-тов по хим. и биол. спец. Просвещение, 1984. – 160 с.
34. Чебунина Е.И., Балдаев Н. С / Общая Химическая технология. Методические указания, Часть 1. Улан-Удэ Восточно-Сибирский Государственный Технологический Университет, 2005.
35. Щербина Л.А. Будкуте И.А. Рогова Е.А. (сост.) / Лабораторный практикум по курсу общая химическая технология. Могилев: Могилевский государственный университет продовольствия, 2004. — 36 с.
36. ГОСТ 14249 – 89. Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность.
37. ГОСТ 24755 – 81. Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность укрепления отверстия.
38. Еремкин А. И. Нормирование выбросов загрязняющих веществ в атмосферу : учеб. пособие для вузов / А. И. Еремкин, И. М. Квашнин, Ю. И. Юнкеров. - Гриф МО. - Москва : Изд-во АСВ, 2001. - 173 с. : ил. - Библиогр.: с. 129-130. - Прил.: с. 131-170.
39. Хараз Д. И. Пути использования вторичных энергоресурсов в химических производствах / Д. И. Хараз, Б. И. Псахис. - Москва : Химия, 1984. - 224 с. : ил. - (Экономия топлива и электроэнергии).
40. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учеб. для вузов / под ред. В. И. Ксензенко. - 2-е изд., стер. ; Гриф МО. - Москва : КолосС, 2003. - 328 с. : ил. - (Учебники и учебные пособия для студентов вузов). - Библиогр. в конце гл.
41. Кутепов А. М. Общая химическая технология : учеб. для вузов / А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. - 3-е изд., перераб. ; Гриф МО.

- Москва : Академкнига, 2004. - 528 с. : ил. - (Учебник для вузов). - Библиогр.: с. 524.

42. Фурмер И. Э. Общая химическая технология : учеб. пособие для профтехучилищ / И. Э. Фурмер, В. Н. Зайцев. - Москва : Высш. шк., 1974. - 262, [1] с.

43. Новые процессы органического синтеза/ Б. Р. Серебряков [и др.] ; под ред. С. П. Черных. - Москва :Химия, 1989. - 399 с.

44. Востриков А. С. Синтез нелинейных систем методом локализации / А. С. Востриков ; отв. ред. Г. А. Французова. - Новосибирск : Новосиб. ун-т, 1990. - 119, [1] с.

45. Горбунов Б. Н.Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов / Б. Н. Горбунов, Я. А. Гурвич, И. П. Маслова. - Москва : Химия, 1981. - 367, [1] с.

46. Полоцкий Л. М. Автоматизация химических производств : Теория, расчет и проектирование систем автоматизации : учеб. пособие для вузов / Л. М. Полоцкий, Г. И. Лапшенков. - Москва : Химия, 1982. - 295, [1] с. : ил. - (Автоматизация химических производств). - Библиогр.: с. 289. - Предм. указ.: с. 290-296. - Прил.: с. 281-288. - 19-39.

47. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза : учеб. для вузов / Н. Н. Лебедев. - 4-е изд., перераб. и доп. - Москва :Химия, 1988. - 588, [1] с. : ил.

48. Чемаева О. В. Химия: учеб.-метод. комплекс / О. В. Чемаева, М. В. Бузаева; Ульянов. гос. техн. ун-т ; Ин-т дистанционного образования. - ВУЗ/изд. - Ульяновск : УлГТУ, 2005. - 199 с. : ил. - Библиогр.: с. 26. - Глоссарий: с. 27-38.

49. Ерохин Ю. М. Химия: учебник для сред. проф. образования / Ю. М. Ерохин. - 10-е изд., стер.; Гриф МО. - Москва: Академия, 2007. - 378 с. : ил. - (Среднее профессиональное образование). - Прил.: с. 372-375.

50. Юкельсон И.И Технология основного органического синтеза: Учебник для вузов. – М. Химия, 1968. – 848 с.

51. Глинка Н.Л. Общая химия / Под ред. В.А.Рабиновича. – Л.:Химия,1986.- 706 с.
52. Дыкман, А.С. Разработка технологии обезвреживания газов регенерации катализаторов расщепления 4,4-диметил-1,3-диоксана и высококипящих побочных продуктов синтеза изопрена на ТПО "Синтезкаучук": Отчет № 65-88 О научно-исследовательской работе - Санкт-Петербург: ВНИИНЕФТЕЧИМ, 1988. - 42 с.
53. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию: Пер. с нем. – М.: Мир, 1997. – 232 с.
54. Бесков С.Д. Технохимические расчеты:/ С.Д. Бесков. – М.: Высшая школа, 1965. – 519 с.
55. Зубова А. Ф. Надежность машин и аппаратов химических производств / А. Ф. Зубова. - Ленинград : Машиностроение, 1971. - 183 с. : ил. - Библиогр.: с. 180-181. - 19-39.
56. Аналитический контроль в основной химической промышленности/ Н. Ф. Клещев [и др.]. - Москва : Химия, 1992. - 272 с. : ил. - Библиогр.: с. 270-272.
57. Краевская Н. П. Электрооборудование химических производств : учеб. пособие для вузов / Н. П. Краевская, Б. В. Гринберг. - Минск : Высшей шк., 1990. - 144 с. : ил. - Библиогр.: с. 143. - Прил.: с. 127-142.
58. Кузнецов Л. Д., Дмитренко Л. М., Рабина П. Д., Соколинский Ю.А. "Синтез аммиака", - под редакцией Л. Д. Кузнецова, - М.: Химия, 1982 год, - 296 с.
59. Коровин Н. В.Общая химия : учеб. для вузов / Н. В. Коровин. - 2-е изд., испр. и доп. ; Гриф МО. - Москва : Высш. шк., 2000. - 557 с. : ил. - Библиогр.: с. 546. - Предм. указ.: с. 547-558. - Победитель конкурса учеб.
60. Востриков А. С. Синтез нелинейных систем методом локализации / А. С. Востриков ; отв. ред. Г. А. Французова. - Новосибирск : Новосиб. ун-т, 1990. - 119, [1] с. : ил.

61 . Макаренко М. В. Производственный менеджмент : учеб. пособие для вузов / М. В. Макаренко, О. М. Махалина. - Москва : ПРИОР, 1998. - 383 с. - Библиогр.: с. 375-377. –

62. Фионин В. И. Экономика конкурентоспособности гибких технических систем и производств : монография / В. И. Фионин ; СамГТУ. - Самара : СамГТУ, 1997. - 295 с.

63. Шепеленко Г. И. Экономика, организация и планирование производства на предприятии : учеб. пособие / Г. И. Шепеленко. - 4-е изд., доп. и перераб. - Ростов-на-Дону : МарТ, 2002. - 590 с. - (Экономика и управление). - Библиогр.: с. 585. -

