

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики
(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»
(наименование)

18.03.01 Химическая технология
(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ
(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Оптимизация технологии вторичного риформинга на агрегате АМ-70

Студент

Э.А. Зайнетдинов
(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н. доцент Ю.Н. Орлов
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2021

Аннотация

Целью выпускной квалификационной работы является оптимизация процесса вторичного риформинга агрегата синтеза аммиака. Основные задачи работы заключаются в описании технологии получения аммиака, основных физико-химических аспектов процесса получения аммиака и паровоздушной конверсии метана, расчёте материального и теплового балансов процесса вторичного риформинга, представлении технологической схемы процесса паровоздушной конверсии, а также выполнении конструктивного расчета четырехканального смесителя.

В работе представлены теоретические основы процесса синтеза аммиака; факторы, влияющие на выход готового продукта; структура сырьевой базы для производства аммиака; физико-химические основы конверсионных процессов; перспективные решения технологии синтеза аммиака; схема производства аммиака; технологическая схема и описание процесса вторичного риформинга; материальный баланс паровоздушной конверсии метана; тепловой баланс конвертора второй ступени; конструктивный расчет конвертора и 4-х канального смесителя.

Бакалаврская работа выполнена на 59 страницах и содержит 9 рисунков, 12 таблиц, литературный список состоящий из 24 источников, а также графическую часть на 4 листах формата А1.

Содержание

Введение.....	4
1 Теоретическая часть.....	6
1.1 Теоретические основы процесса синтеза аммиака.....	6
1.2 Физико-химические основы синтеза аммиака	7
1.3 Сырье для производства аммиака	11
1.4 Общая характеристика производства.....	13
1.5 Физико-химические основы конверсионных процессов	14
1.6 Модернизация технологии синтеза аммиака	18
2 Технологическая часть	25
2.1 Характеристика сырья и готовой продукции.....	27
2.2 Принципиальная схема производства аммиака	28
2.3 Технологическая схема вторичного риформинга.....	30
3 Расчетная часть.....	34
3.1 Материальный баланс паровоздушной конверсии метана	34
3.2 Расчет теплового баланса конвертора.....	40
3.3 Конструктивный расчет конвертора	42
3.4 Конструктивный расчет 4-х канального смесителя	43
Заключение	56
Список используемой литературы и используемых источников.....	57

Введение

Аммиак представляет собой один из важнейших продуктов химической промышленности. Аммиак является сырьем для получения азотных соединений и азотных удобрений. На сегодняшний день производство аммиака освоено более чем 80 странами, общая мировая производственная мощность составляет 173 млн т/г по состоянию на 2017 г. Мировым лидером по производству аммиака является Китай, Россия обладает производственными мощностями в количестве более 19 млн т/год, что составляет около 10% мирового производства аммиака [1].

История становления аммиачной промышленности в нашей стране начинается в СССР, где были созданы крупнотоннажные и энерготехнологические агрегаты проектной мощностью 1360-1420 т/сут [3].

На сегодняшний день по причине введения новых эффективных мощностей и начавшегося технического перевооружения действующих производств расходная норма природного газа составляет 1100 м³/т.

В настоящее время в мировой промышленности получения аммиака и синтез-газа появились новые технологические усовершенствования, позволяющие значительно увеличить производственные мощности, снизить потребление энергетических ресурсов и уменьшить негативное экологическое воздействие. К таким усовершенствованиям можно отнести следующие технологические решения [17]:

- использование стадии конверсии природного газа с избытком воздуха;
- применение конвекторов с газовым обогревом вместо трубчатых печей;
- использование радиальной колонны для синтеза аммиака при давлении 9 МПа;
- конденсация аммиака с применением искусственного холода.

В бакалаврской работе рассмотрено действующее производство получения аммиака на предприятии АО «КуйбышевАзот». Существующее

производство АМ-70 предназначено для получения аммиака из природного газа. Данное производство введено в эксплуатацию в 1977 г., проектная мощность составляла 1360 т/сут при работе 7200 ч/год. На сегодняшний день достигнутая производственная мощность по аммиаку составляет 1800 т/сут при работе 8000 ч/год [17], [21].

Актуальность выбранной темы бакалаврской работы заключается в необходимости увеличения мощностей производства аммиака в нашей стране, что «позволило бы России существенно приблизиться к мировым лидерам по производству аммиака, что особо важно при непрерывном росте спроса на данный вид сырья» [8]. С увеличением потребления минеральных удобрений сельским хозяйством спрос на аммиак в мире растет.

Целью данной работы является оптимизация технологии вторичного риформинга агрегата синтеза аммиака (АМ-70).

Задачи:

- Оптимизировать работу существующего реактора вторичного риформинга;
- Выполнение материальных, тепловых и конструктивных расчетов используемого в процессе технологического оборудования.

1 Теоретическая часть

1.1 Теоретические основы процесса синтеза аммиака

В основу промышленного способа получения аммиака, лежит способ предложенный немецким ученым Ф.Габером: реакция взаимодействия между простыми веществами – азотом и водородом. Уравнение химической реакции представлено ниже [7]:



Согласно принципу Ле-Шателье для смещения равновесия химической реакции (1) в сторону продукта, необходимо повысить давление или снизить температуру. «С учетом теплоты смешения газов тепловой эффект данной реакции при давлении синтеза 29,4 МПа составляет 12,26 ккаль/моль и 12,52 ккаль/моль соответственно при температуре 400°С и 500°С» [2]. Значительная скорость химического взаимодействия между азотом и водородом наблюдается только в присутствии катализатора. В качестве катализатора используется железо, активированное оксидами калия, кальция, алюминия и др. Основными каталитическими ядами являются кислородсодержащие и сернистые соединения [7], [16].

Синтез аммиака представляет собой гетерогенно-каталитический процесс, протекающий на поверхности катализатора и имеющий сложный механизм действия. Можно выделить следующие стадии данного процесса [18], [21], [22]:

- диффузия молекул азота и водорода к поверхности катализатора;
- хемосорбция молекул азота и водорода на поверхности катализатора;
- поверхностная химическая реакция с образованием неустойчивых промежуточных комплексов и взаимодействие между ними;

- десорбция продукта;
- диффузия продукта реакции (аммиака) от поверхности катализатора в газовую фазу.

«Технологические схемы получения синтетического аммиака в основном различают по давлению, применяемому в системе:

- низкое давление (10 МПа);
- среднее давление (25-30 МПа);
- высокое давление (50-100 МПа)» [7].

Равновесная концентрация аммиака составляет около 30% при температуре 300°C и давлении 30 МПа. На практике данное равновесие в колоннах синтеза аммиака не достигается, так как процесс получения аммиака технологически проводят при высоких объемных скоростях газа с целью увеличения производительности единицы объема катализатора и снижения металлоемкости основного оборудования. Объемная скорость газа составляет 13000-15000 ч⁻¹. При однократном прохождении реакционной массы через слой катализатора степень превращения газовой смеси в аммиак составляет 15-25% [22]. «Для обеспечения полного превращения исходных компонентов в продукт необходима циркуляция газовой смеси с помощью компрессора: в цикл необходимо непрерывное введение свежей газовой смеси взамен израсходованной на получение аммиака» [5], [23].

«Основным сырьем для получения водорода в технологии получения аммиака является природный газ. На долю природного газа, как сырья для получения водорода, приходится 90%, 10% составляет электролитический водород и коксовый газ. Водород из природного газа получается методом двухступенчатой паровой конверсии» [5].

1.2 Физико-химические основы синтеза аммиака

Реакция синтеза аммиака из азотоводородной смеси представляет собой гетерогенно-каталитическую обратимую экзотермическую реакцию,

протекает с уменьшением объема, без образования каких-либо побочных продуктов и описывается уравнением:



Константа равновесия реакции имеет вид:

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}} \quad (3)$$

где P_{NH_3} – парциальное давление аммиака, Па;

P_{N_2} - парциальное давление азота, Па;

P_{H_2} - парциальное давление водорода, Па.

Константа равновесия рассчитывается по уравнению:

$$\lg\left(\frac{1}{K_p}\right) = -\frac{A}{T} + B \lg T + \alpha T - CT^2 - \beta \quad (4)$$

где A, B, C – постоянные величины;

α, β – коэффициенты, зависящие от давления, возрастают с его увеличением.

В условиях равновесия содержание аммиака и газовой смеси определяется следующим уравнением:

$$w_{\text{NH}_3} = 1 + \frac{1,54}{K_p \cdot P} - \sqrt{\left(1 + \frac{1,54}{K_p P}\right)^2 - 1} \quad (5)$$

где P – давление равновесной газовой смеси, Па

В таблице 1 приведено содержание аммиака в равновесной газовой смеси при среднем давлении 30 МПа и высоком 100 МПа давлениях и в диапазоне температур 200-700°С.

Таблица 1 – Содержание аммиака в объемных долях в газовой смеси

Давление, МПа	Температура, °С					
	200	300	400	500	600	700
30	0,899	0,710	0,470	0,264	0,138	0,073
100	0,983	0,925	0,800	0,575	0,314	0,128

Графическая зависимость содержания аммиака в равновесной газовой смеси от температуры представлена на рисунке 1.

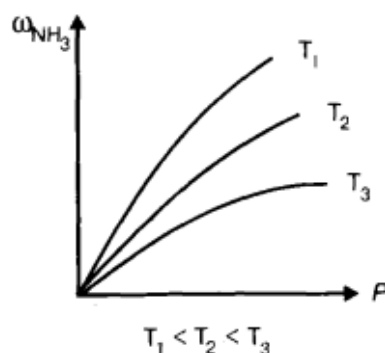


Рисунок 1 – Зависимость содержания аммиака в смеси от температуры

Графическая зависимость содержания аммиака в равновесной газовой смеси от давления представлена на рисунке 2.

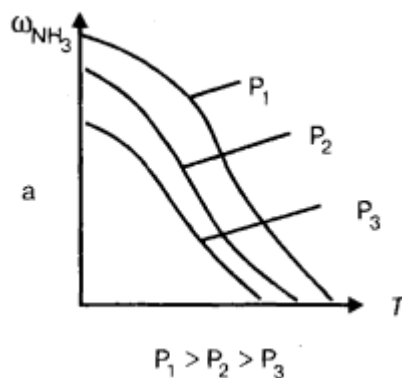


Рисунок 2– Зависимость содержания аммиака в смеси от давления

Из анализа данных таблицы 1 и рассмотрения зависимости содержания аммиака в равновесной газовой смеси от температуры и давления следует, что снижение температуры и повышение давления смещает химическое равновесие реакции синтеза аммиака в сторону продукта и повышает равновесный выход аммиака.

Повышение движущей силы процесса синтеза аммиака возможно за счет применения высокого давления, также уменьшается скорость обратной реакции – диссоциации аммиака [23].

На выход аммиака также оказывает влияние объемная скорость газа. На промышленных установках системы среднего давления объемная скорость газа принимает значение в пределах $15 \cdot 10^3 - 30 \cdot 10^3$ $\text{нм}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$. Между объемной скоростью газа и удельной производительности катализатора имеется прямая зависимость. Так при увеличении объемной скорости газа увеличивается и удельная производительность катализатора. Но стоит также отметить, что положительно влияет на выход аммиака увеличение скорости газа только до определенного значения. Дальнейшее увеличение скорости газа влечет за собой увеличение экономических затрат на транспортировку газа, нарушению автотермичности и снижению полноты выделения аммиака из газовой смеси. Верхний предел объемной скорости обычно определяется автотермичностью процесса синтеза [24].

В промышленности для синтеза аммиака соотношение между азотом и водородом выбирается близким к стехиометрическому. Стехиометрическое соотношение обеспечивает максимальную степень превращения исходного сырья в аммиак. Как было сказано выше, синтез аммиака осуществляется по циркуляционной схеме, так как степень превращения аммиака не превышает 20%.

Несмотря на то, что высокое давление в системе синтеза аммиака обеспечивает большую степень превращения аммиака, в промышленности наиболее распространено системы со средним давлением. Сопоставляя экономические затраты на создание высоких давлений и получаемого

прибыли с готового продукта, было определено наиболее выгодное давление для синтеза аммиака. «На стадиях компрессии газа, синтеза аммиака и конденсации его из азотоводородной смеси капитальные и энергоматериальные затраты с повышением давления снижаются до определенного предела» [18], [24]. Таким образом, исходя из данных представленных на рисунке 3, оптимальное давление синтез аммиака - 32 МПа. Дальнейшее повышение давления не приводит к существенному снижению экономических затрат, но увеличивается металлоемкость оборудования и усложняется технологическая схема производства.

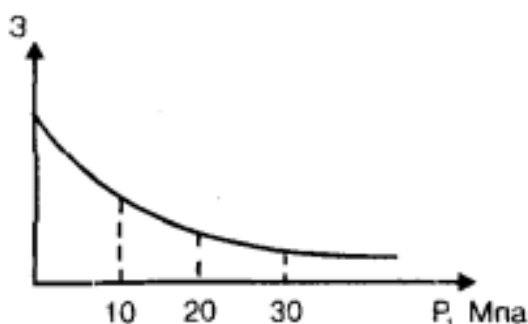


Рисунок 3 – Зависимость затрат (З) на производство аммиака от применяемого в системе давления

«В системах среднего давления обеспечивается достаточно высокая скорость процесса, простота выделения аммиака из газовой смеси, возможность одновременного получения жидкого и газообразного продуктов. Вследствие этого в мировой и отечественной практике наиболее распространены установки среднего давления» [3].

1.3 Сырье для производства аммиака

Для производства аммиака требуется сырье – азотоводородная смесь, состоящая из 1 объема азота и 3 объемов водорода. «В связи с тем, что ресурсы атмосферного азота практически неисчерпаемы, сырьевая база аммиачного производства определяется вторым компонентом смеси – водородом, который

может быть получен конверсией природного газа, разделением коксового газа, газификацией твердого топлива» [20]. Способы получения водорода, азотоводородной смеси и аммиака из различных сырьевых ресурсов представлены на рисунке 4.

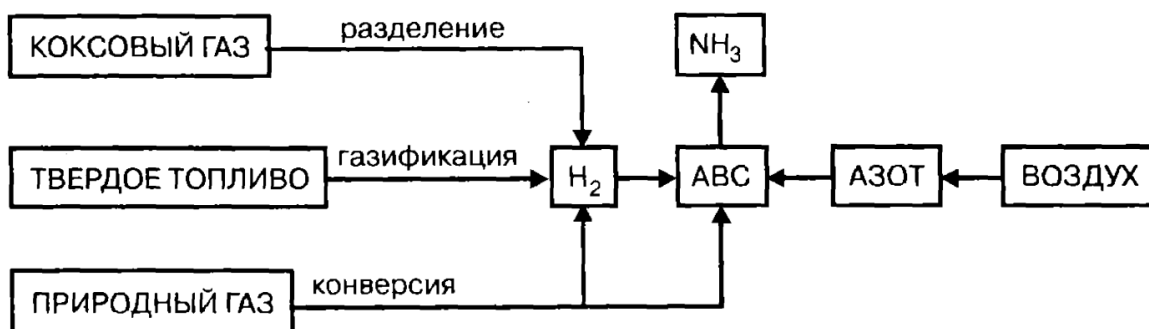


Рисунок 4 – Сырьевые ресурсы для производства аммиака

«Структура сырьевой базы производства аммиака менялась и сейчас свыше 90% аммиака вырабатывается на основе природного газа» [18]. В таблице 2 приведена динамика изменения основных видов сырья аммиачного производства.

Таблица 2 - Изменение сырьевой базы производства аммиака

Виды сырья	Доля сырья по годам, %					Энергоемкость, тонн усл. топлива
	1960	1965	1970	1975	1980	
Твердое топливо	32,0	15,9	10,4	5,7	1,5	3,73
Коксовый газ	32,1	18,2	14,2	11,7	5,3	2,07
Природный газ	16,3	59,9	72,3	79,6	92,2	1,50

«Стоит также отметить, что в независимости от способа получения или типа сырья для производства, азотоводородная смесь содержит примеси веществ, некоторые из которых являются каталитическими ядами,

вызывающими как обратимое (кислород, оксиды углерода, пары воды), так и необратимое (различные соединения серы и фосфора) отравление катализатора. С целью удаления этих веществ азотоводородная смесь подвергается предварительной очистке, методы и глубина которой зависят от их природы и содержания» [18], [2].

1.4 Общая характеристика производства

На предприятии АО «КуйбышевАзот» получение синтетического аммиака основано на каталитической реакции между водородом и азотом при давлении 18,0-22,0 МПа. В качестве катализатора используется промотированное железо. «Исходным сырьем для производства аммиака, в частности для получения водорода, является природный газ» [21]. Водород получается методом паровой конверсии природного газа в трубчатой печи. Для удаления остаточного метана используется метод паровоздушной конверсии в шахтном реакторе. Получаемый конвертированный газ очищается от диоксида углерода раствором активированного метилдиэтанолamina и окончательная очистка от остаточного монооксида и диоксида углерода происходит методом метанирования (гидрирования). Далее синтез-газ отправляется на компримирование.

Таким образом, в производстве аммиака можно выделить следующие технологические стадии [20]:

- Очистка природного газа от сернистых соединений каталитическим гидрированием их до сероводорода с последующим его поглощением оксидом цинка;
- Паровая конверсия природного газа под давлением 3,8 МПа при 860°C на никель-алюминевом катализаторе в трубчатой печи, так называемый первичный риформинг;
- Паровоздушная конверсия остаточного метана в шахтном конверторе (вторичный риформинг) при 990-1000°C и 3,3 МПа, на никель-алюминевом

катализаторе; на данном этапе водород обогащается азотом воздуха для получения смеси состава, где соотношение между водородом и азотом равно 3, поступающей на синтез аммиака;

- Конверсия оксида углерода (II) до оксида углерода (IV) и водорода на первой стадии при 450°C и 3,1 МПа на железохромовом катализаторе, затем при температуре 200-260°C и 3,0 МПа на Zn-Cr-Cu-катализаторе;

- Очистка водорода от оксида углерода (IV) абсорбцией раствором активированного метилдиэтанолamina или горячим раствором поташа (карбоната калия) при давлении 2,8 МПа;

- Очистка газа путем гидрирования от остаточного оксида углерода (II) до оксида углерода (IV) в присутствии никель-алюминевых соединений при температуре 280°C и давлении 2,6 МПа;

- Компримирование очищенного газа до давления 30 МПа и синтез аммиака на железном промотированном катализаторе при температуре 420-500°C.

1.5 Физико-химические основы конверсионных процессов

Для проведения конверсионных процессов в промышленности используют различные окислители, такие как водяной пар, воздух, кислород, оксид углерода, оксиды металла. Исходя из типа используемого окислителя, можно выделить следующие три основных вида конверсии [2], [8]:

- Окислительный пиролиз, при котором одновременно протекает реакция разложения и горения;

- Паровая конверсия, в качестве окислителя используется водяной пар;

- Неполное окисление, где окислитель - это кислород или воздух.

Также в промышленности используется комбинированная схема конверсии для получения конвертированного газа с определенным составом компонентов и обеспечения автотермичности процесса. В комбинированной схеме используют различные окислители [19], [24].

Значения констант равновесия различных реакций конверсии метана представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Значение констант реакций конверсии метана

t, °C	Константа равновесия следующих реакций			
	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$
327	$5,058 \cdot 10^{-7}$	$1,868 \cdot 10^{-3}$	$2,168 \cdot 10^{12}$	27,08
427	$2,681 \cdot 10^{-4}$	$2,975 \cdot 10^{-5}$	$1,028 \cdot 10^{12}$	9,017
527	$3,12 \cdot 10^{-2}$	$7,722 \cdot 10^{-3}$	$6,060 \cdot 10^{11}$	4,038
627	1,306	0,5929	$4,108 \cdot 10^{11}$	2,204
721	26,56	19,32	$3,056 \cdot 10^{11}$	1,374
827	$3,133 \cdot 10^2$	$3,316 \cdot 10^2$	$2,392 \cdot 10^{11}$	0,9444
927	$2,473 \cdot 10^3$	$3,548 \cdot 10^3$	$1,957 \cdot 10^{11}$	0,6966
1027	$1,428 \cdot 10^4$	$2,626 \cdot 10^4$	$1,652 \cdot 10^{11}$	0,5435
1127	$6,402 \cdot 10^4$	$1,452 \cdot 10^5$	$1,425 \cdot 10^{11}$	0,4406

Анализ значений констант равновесия реакций конверсии метана, показывает, что при температуре 700 °C равновесный состав конечного газа определяется в основном первой и четвертой реакцией.

1.5.1 Конверсия с водяным паром

Окисление метана водяным паром может быть представлено следующим химическим уравнением:



Состояние химического равновесия уравнения (6) зависит от температуры, давления и состава парогазовой смеси. Согласно принципу Ле-Шателье, равновесная степень превращения возрастает с повышением температуры и увеличением отношения водяного пара и метана. Так как реакция протекает с увеличением объема, то повышение давления влияет положительно только на скорость реакции конверсии [24].

На рисунке 5 представлена зависимость содержания остаточного метана в конвертированном газе от давления для различных температур при соотношении водяной пар : метан в исходной смеси равной 2:1 [16].

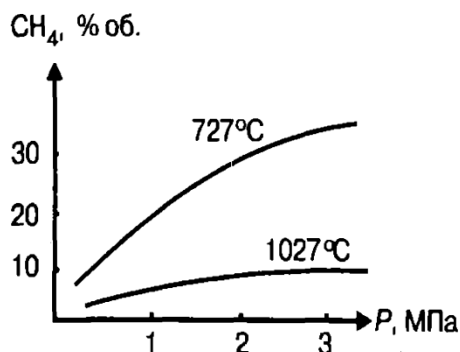


Рисунок 5 – Графическая зависимость содержания метана в газе от температуры и давления

Анализируя данные изменения содержание метана в газе от давления и температуры, представленные на рисунке 5, можно сделать вывод о том, что при атмосферном давлении достаточно полная конверсия метана может быть достигнута уже при температуре 700-750°C, то при давлении 3 МПа - только при температурах выше 1000°C. «Тем не менее, для увеличения скорости реакции и уменьшения объема аппаратуры и газопроводов, паровую конверсию метана проводят под давлением, используя для этого естественное давление природного газа, поступающего на установку конверсии 1-4 МПа» [18]. Скорость паровой конверсии при повышенном давлении может быть рассчитана по следующей формуле:

$$U = \frac{d_{p_{CH_4}}}{d\tau} = \frac{k p_{CH_4}}{p_{H_2}} \quad (7)$$

где k - константа скорости конверсии метана c^{-1} ;

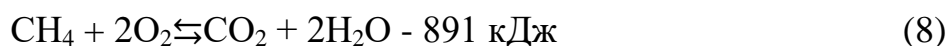
τ – время конверсии, с;

p_{CH_4}, p_{H_2} - парциальные давления метана и водорода, Па.

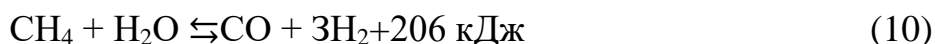
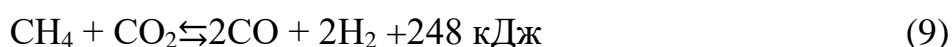
Так как скорость установления равновесия в системе при указанных выше температурах мала, а повышение температуры выше 1300 °С приводит к крекингу метана, конверсию ведут в присутствии никелевого катализатора на носителе оксида алюминия. Катализатор позволяет при температуре около 700°С при высоких объемных скоростях парогазовой смеси, подаваемой в реактор, обеспечить быстрое достижение высокой равновесной степени превращения метана.

1.5.2 Конверсия с кислородом

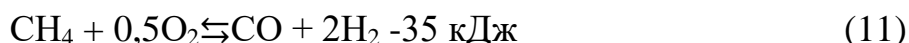
Процесс неполного окисления метана кислородом (и воздухом) описывается реакциями окисления части метана до оксида углерода (IV) [15]:



и последующего взаимодействия метана с продуктами окисления:



С учетом того, что химические реакции (8), (9) и (10) являются обратимыми и протекают с увеличением реакционного объема, химический процесс конверсии метана кислородом можно представить суммарным химическим уравнением реакции:



Химическая реакция (11) – экзотермическая, т.е. протекает с выделением тепловой энергии в окружающую среду, поэтому кислородная (и воздушная) конверсия подчиняется тем же закономерностям, что и паровая

конверсия. Ее проводят при температуре около 900°C, в избытке окислителя, под давлением и на аналогичном по составу никелевом катализаторе.

1.6 Модернизация технологии синтеза аммиака

С начала запуска первых агрегатов по синтезу аммиака и до настоящего времени, капитальные затраты и затраты на энергоресурсы снижались на протяжении всего периода.

В истории развития мирового производства аммиака можно выделить два резких снижения себестоимости получения аммиака. Так до середины 50-х годов прошлого столетия основным сырьем для получения водорода являлся уголь, а получался водород его газификацией. Именно в это время произошло изменение сырьевой базы производства аммиака, водород получали конверсией природного газа.

А в 60-ые годы началось внедрение парового риформинга метана. Благодаря двум значительным изменениям, происходили изменения по всей технологической схеме получения аммиака и наблюдалось снижение производства аммиака.

Наибольшие энергетические затраты имеются на стадии копримирования очищенного газа. Так, например, для производства аммиака с суточной производительностью 1360 т, требуется компрессор с четырьмя ступенями сжатия. Номинальная потребляемая мощность такого компрессора составляет 32 МВт. «Турбина этого компрессора производит, а компрессор потребляет наибольшее количество механической энергии» [4].

С целью снижения затрат на производство пара и механической энергии предлагаются различные идеи усовершенствования производства аммиака, например, каскадная схема синтеза при низком давлении.

С учетом того, что в основе получения аммиака лежат использование энергетических ресурсов, то рентабельность производства определяется в основном энергопотреблением. В течение длительного времени

производителями ведутся работы по модернизации производства, которые в том числе ведут к снижению энергозатрат. По данным Института катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, в России с 60-х гг. XX в. энергопотребление при производстве аммиака снизилось на 29% [4].

В настоящее время существуют различные технологические решения, предложенные различными лицензиарами для усовершенствования процесса синтеза аммиака. «Разработкой технологий синтеза аммиака занимаются фирмы: «Ammonia Casale» (Италия), «Haldor Topso» (Дания), «IC1» (Великобритания), «Kellogg Brown & Root» («KBR», США), «Linde» (Германия), «Lurgi» (Германия) и др» [4].

«Разработанная «Ammonia Casale» радиальная колонна синтеза аммиака предусматривает уменьшение давления синтеза (на 30%) и энергопотребления, а радиальная насадка колонны синтеза, предложенная «Haldor Topsое», позволяет увеличить конверсию до 40% и снизить перепад давления до 60%» [5].

«Один из методов повышения производительности установки риформинга без увеличения ее размеров заключается в использовании установки предриформинга. Это хорошо отработанная технология, впервые примененная компанией «British Gas» под названием «Каталитическое обогащение газа» при производстве бытового газа из лигроина в 60-х гг. XX в. Предриформинг позволяет снизить соотношение пар/газ, улучшить показатели сероочистки, достичь экономии топлива на 5-10% и повысить мощность собственно риформинга на 15-25%» [6].

«Использование предриформинга предлагает, в частности, «Haldor Topsoe» (процесс Low Energy), где традиционная схема синтеза дополнена оптимизированными стадиями. Фирма «IC1» предлагает процессы: AMV (давление синтеза 8-11 МПа) и LCA (давление синтеза 8 МПа); в последнем используется первичный риформинг с газовым обогревом» [6].

Американская фирма «Kellogg Brown & Root» в процессе получения аммиака используют совершенно новые катализаторы, вместо обычно

применяемого катализатора на основе железа используется рутениевые. Немецкая компания Linde Group в процессе LAC используется уменьшенная загрузочная норма катализатора в колонне синтеза аммиака. «Также в процессе КААР/KRES упомянутой выше компании «Kellogg Brown & Root» синтез аммиака введут при давлении 9 МПа, а немецкая компания «Lurgi» проводит синтез аммиака при давлении 20 МПа, но без стадии вторичного риформинга.

В 2016 г. в Республике Татарстан на площадке завода по производству минеральных удобрений ООО «Менделеевсказот» по проекту компании «Haldor Topsoe» был построен новый комплекс «Аммоний» (АО «Аммоний»). Сборку технологических линий обеспечил консорциум из японских компаний «Mitsubishi Heavy Industries» («МН1»), «Sojitz Corp.» и китайской компании «China National Chemical Engineering Co.». Завод будет выпускать 2050 т аммиака и до 680 т метанола в сутки. Потребителями метанола станут нефтехимические предприятия Татарстана, например, ПАО «Нижнекамскнефтехим». Из аммиака для сельского хозяйства планируют производить карбамид и аммиачную селитру. Выпущенные на заводе азотные удобрения будут продавать в России (30%) и в странах СНГ, Европы и Северной Америки (70%)» [5].

«В патенте [11] представлен способ получения азотоводородной смеси для производства водорода, спиртов, аммиака, диметилового эфира, этилена. Способ конверсии метана с получением водородсодержащего газа, в котором в качестве источника сырья используют метансодержащий газ, проводят его адиабатическое окисление в каталитической реакции парциального окисления водяным паром и кислородсодержащим газом, перед смешением с метансодержащим газом и кислородсодержащим газом проводят электрический перегрев водяного пара до температуры 750-950°С. Также в нагревающем теплообменнике получают водяной пар за счет тепла продуктов окисления метана, отводимого конденсатом, при охлаждении» [11]. Изобретение позволяет повысить эффективность конверсии метана.

В патенте [9] представлена конструкция смесителя парогазовых и паровоздушных смесей конвертора метана. Данный смеситель может быть на второй стадии конверсии метана. Применение смесителя возможно при проектировании новых производственных площадок получения аммиака, так и при реконструкции уже существующих смесителей конверторов метана второй ступени. Конструкция смесителя представлена на рисунке 6.

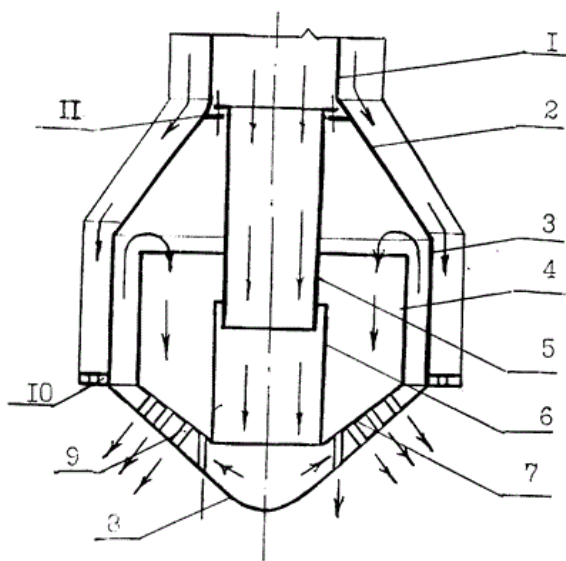


Рисунок 6 – «Смеситель конвертора метана: 1 - патрубок подвода смешиваемого газа, 2 - раструб, 3 - цилиндрическая обечайка, 4 - стакан наружный, 5 – верхний стакан, 6 – нижний стакан, 7 - коническая обечайка, 8 - днище, 9 - форсунки, 10 - кольцевая решетка, 11 - кольцо для закрепления верхнего стакана газоведа» [10]

В патенте [12] предлагается увеличение количества водорода, вырабатываемого секцией риформинга, посредством замены труб первичного риформера новыми трубами, имеющими меньшую толщину, для увеличения внутреннего диаметра труб, и установки источника кислорода для обогащения кислородом, поставляемым этим источником, воздуха, подаваемого на вторичный риформер, модернизацию воздушного компрессора посредством установки новых статорных и роторных частей для увеличения расхода воздуха, подаваемого во вторичный риформер, при сохранении прежнего выходного давления, а также модернизацию секции удаления CO_2 , компрессора синтез-газа, блока осушения синтез-газа и

контура синтеза аммиака.

В патенте [10] представлена конструкция конвертора, который может использоваться для одновременной двухступенчатой каталитической конверсии метана в производстве водорода. Конструктивно конвертор состоит из единого футерованного корпуса. Две ступени конверсии размещены в одном корпусе. Катализатор для первой ступени конверсии размещается в реакционных трубах в нижней части корпуса, а катализатор для второй ступени – в верхней части корпуса.

«Плотные пучки труб модуля охвачены с наружной и внутренней сторон профильными кожухами, поверхность которых конгруэнтна поверхности реакционных труб, закрепленных в трубных решетках, к которым примыкают соответственно сборные камеры.

Каждый модуль снабжен по оси сборным стояком, верхняя часть которого прикреплена к верхней трубной решетке, а нижняя проходит через нижнюю сборную камеру, в которой концентрично нижней части стояка размещена труба с компенсатором. Реакционные трубы в нижней части снабжены сильфонами, под верхней трубной решеткой имеется защитная перегородка, а в верхней сборной камере установлен обтекатель. Наружный профильный кожух имеет направляющую обечайку, модуль имеет сверху тепловую изоляцию и защитный колпак» [9]. За счет выполнения реакционных труб в виде модуля повышается производительность конвертора с эффективным теплообменом.

Ориентируясь на экономические исследования рынков спроса, растущий спрос в ближайший период на мировом рынке будет способствовать дальнейшему росту объемов экспорта российского аммиака. Однако российской аммиачной промышленности основную конкуренцию составят новые производственные мощности, открываемые в странах Ближнего Востока. Для завоевания рынка сбыта необходимо снизить цену готовой продукции при соответствующем качестве.

Основной способ снижения стоимости аммиака – это снижение

себестоимости производства за счет усовершенствования и модернизации уже существующих технологий.

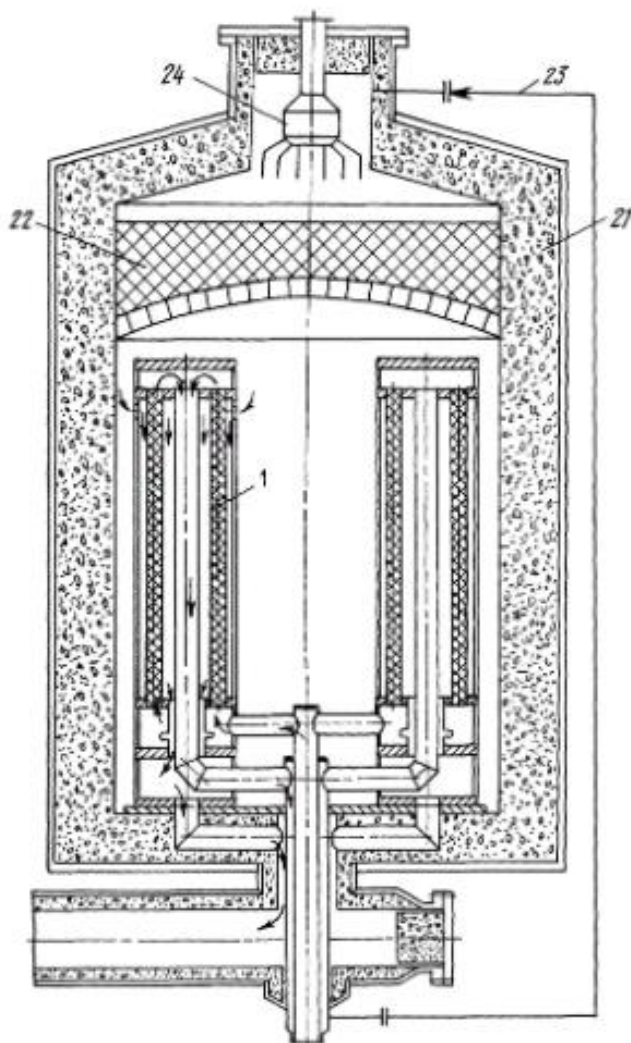


Рисунок 7 – Конвертор двухступенчатой конверсии: 1 – трубы; 21 - футерованный корпус; 22 - кирпичный свод; 23 - газоход; 24 - смеситель

Также ожидается рост потребления аммиака и на внутреннем российском рынке, и при сохранении темпов роста потребует увеличение производства аммиака и, следовательно, введение новых изменений в технологии производства аммиака [19]. «При этом фактором, определяющим спрос на аммиак на внутреннем рынке, останется конъюнктура мирового рынка азотных минеральных удобрений» [12], [18]. В целом можно сказать, что в ближайшие годы ожидается рост объемов производства аммиака [4].

Вывод по теоретической части

В теоретической части выпускной - квалификационной работы представлен литературный обзор процесса синтеза аммиака. В основе синтеза аммиака лежит реакция между водородом и азотом. Способы производства аммиака различают по применяемому давлению, наиболее оптимальным давлением является среднее, в пределах 25-30 МПа, с учетом технологического оформления процесса, энергетических и экономических затрат. В настоящее время наблюдается рост спроса на аммиак, и эффективным способом для поднятия текущих мощностей производства аммиака является оптимизация существующих производств без замены основного действующего технологического оборудования. В плане оптимизации технологии рассмотрены различные усовершенствования синтеза аммиака, а также проведен патентный обзор.

2 Технологическая часть

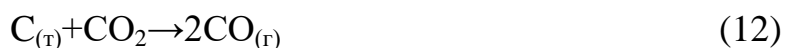
Шахтный реактор для проведения реакции паровоздушной конверсии метана представляет собой реактор со слоем катализатора 2м. «Основная оптимизация процесса вторичного риформинга заключается в объединении паровой каталитической конверсии метана и высокотемпературной некаталитической конверсии с целью получения АВС в объеме, достаточном для выхода аммиака 1800 т/сут и выше. На первичном риформинге (в трубчатой печи) никаких изменений не будет. Изменения начнутся со вторичного риформинга (с шахтного реактора), - с замены 2-х канального смесителя на 4-х канальный (для создания необходимой температуры конвертированного газа перед слоем катализатора и для проведения крекинга метана с целью увеличения выхода водорода), а также с перенесения ввода контактного газа трубчатой печи (раньше ввод был через 2-х канальный смеситель) в зону, расположенной чуть ниже, чем реакционная зона 4-х канального смесителя» [10].

Использование 4-х канального смесителя позволит снизить нагрузку по газообразному азоту. Азот, который поступает с воздухом, проходит все технологические стадии, включая конверсию монооксида углерода, очистку от оксида углерода (IV) и гидрирование оксидов углерода, до колонны синтеза аммиака. Расход аммиака составляет 50 тыс. – 80 тыс. нм³/ч. Снижение нагрузки по аммиаку предоставляет свободный объем в 4-х канальном смесителе для проведения реакции крекинга метана.

Получение азота, который необходим для получения аммиака, будет осуществляться из топочных газов печи риформинга (состав: N₂ – 70%; CO₂ – 10%; O₂ – 3-6%; H₂O – 12-13%; 2-3% - Ar). Для использования азота как компонента азотоводородной смеси для синтеза аммиака необходимо пройти следующие стадии: охлаждению газа, сепарация влаги, компримирование газа до 4 МПа, очистка от кислорода и диоксида углерода.

Так как дополнительная нагрузка шахтного реактора увеличенным количеством метана повысит содержание оксидов углерода (II, IV) в газе после паровоздушной конверсии, то потребуется дополнительная установка конвертора, абсорбера и метанатора. Оксиды углерода (II, IV) – нежелательные компоненты в колонне синтеза аммиака, так как они являются ядами для используемого катализатора. В следствие этого конвертированный газ разделится на два потока для конверсии оксида углерода (II) и очистки оксида углерода (IV).

«Схема с зоной термического крекинга метана в шахтном реакторе не будет существенно отличаться от байпасной, на которой необходимо поставить регулируемую и запорную аппаратуру и сменить 2-х канальный смеситель на 4-х канальный. По внутреннему каналу поступает дополнительный метан, прошедший сероочистку и нагретый до 600 °С, в объемах, достаточных для создания необходимой температуры в реакционной зоне (1250 °С), и для термического крекинга в водород в пустом объеме верхней зоны реактора. По второму каналу подается кислород, который будет подаваться с воздухоразделительной установки криогенного типа. По 3-му каналу осуществляется подача водяного пара, который, окружая факел, будет предотвращать возможность взаимодействия в гомогенной зоне контактного газа первичного риформинга с кислородом» [16]. По 4-му каналу подается углекислый газ, способный предотвращать с помощью реакции газификации углерода возможность проскока углерода в зону катализатора и его зауглероживания.



Кроме технологических преимуществ, дающих при замене 2-х канального смесителя на 4-х канальный, уменьшается негативное экологическое воздействия от деятельности человека, снижаются выбросы

углекислого газа, что являются также несомненным преимуществом усовершенствования в условиях контроля за карбоновыми выбросами.

2.1 Характеристика сырья и готовой продукции

Товарный аммиак должен соответствовать ГОСТ-6221-90 (СТ СЭВ 6380-88), основные технические показатели которого представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Технические показатели товарного аммиака

Наименование показателей	Норма для марок		
	А	Ак	Б
Массовая доля аммиака, %, не менее	99,9	99,6	99,6
Массовая доля азота, %, не менее	-	82,0	82,0
Массовая доля воды (остаток) после испарения, %	-	0,2-0,4	0,2-0,4
Массовая доля воды (метод Фишера), %, не более	0,1	-	-
Массовая концентрация масла, мг/дм ³ , не более	2	2	8
Массовая концентрация железа, мг/дм ³ , не более	1	1	2
Массовая концентрация общего хлора, мг/кг, не более	-	0,5	-
Массовая концентрация оксида углерода, мг/кг, не более	-	20-40	-

Состав газа, поступающего на вторичный риформинг, представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Состав газа, поступающего на вторичный риформинг

Компонент	Содержание, % об.
CH ₄	12,32
CO	8,50
CO ₂	10,62
H ₂	68,08
N ₂	0,48
Всего	100,00

2.2 Принципиальная схема производства аммиака

Принципиальная схема производства аммиака представлена на рисунке

8.

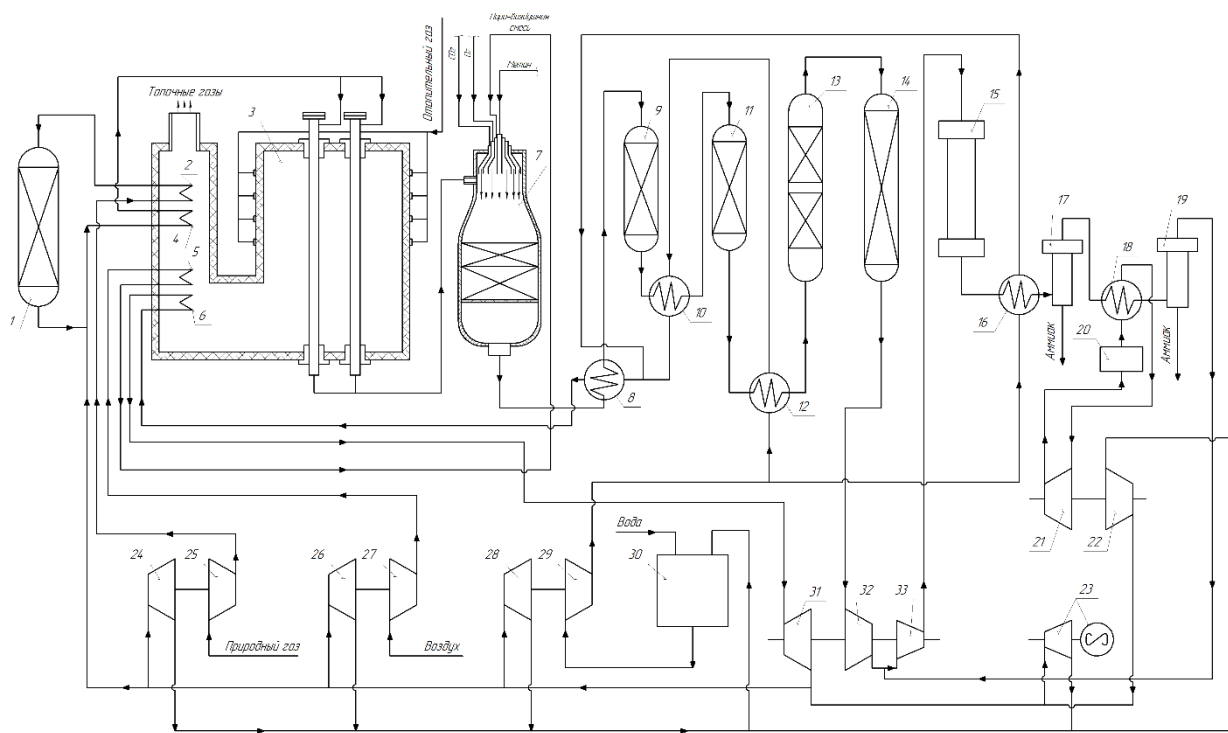


Рисунок 8 - Принципиальная схема производства аммиака

В качестве сырья для производства аммиака используется природный газ, который сжимается при помощи компрессора до давления 36-40 атм. Далее природный газ нагревается до температуры не более 400°С дымовыми газами в трубчатой печи и подается на стадию очистки от сернистых соединений. «Очистка от сероорганических соединений происходит в реакторе гидрирования, от сероводорода – в адсорбере. После очищенный природный газ с содержанием серы не более 1,0 мг/м³ смешивают с водяным паром в соотношении пар : газ, равном 3,7. Полученную парогазовую смесь, подогретую до 500 °С, направляют в радиационную часть трубчатой печи 5 при давлении около 33 атм.» [2].

«Радиационная часть состоит из двух блоков, в каждом из которых установлено по 252 реакционных труб, заполненных никелевым

катализатором. Тепло, необходимое для протекания процесса конверсии, получают сжиганием природного газа в горелках, установленных в межтрубном пространстве печи 5. Количество сжигаемого природного газа составляет примерно 40% от расхода природного газа на конверсию. Дымовые газы из радиационной части при температуре около 1000 °С поступают в конвективную часть печи, общую для обоих реакционных блоков. Здесь установлены теплообменные устройства для подогрева основных технологических потоков и получения перегретого водяного пара высоких параметров. Дымовые газы при температуре около 150 °С дымососом выбрасываются в атмосферу. Конвертированный газ, содержащий 8-11 % остаточного природного газа, из реакционных труб при температуре около 810°С поступает в футерованный огнеупорным кирпичом коллектор (самостоятельный для каждого блока)» [13].

«Оба коллектора жестко соединены со смесителем шахтного реактора (конвертора) второй ступени. В смеситель нагнетается воздух, предварительно подогретый в блоке теплоиспользующей аппаратуры трубчатой печи до температуры 500 °С. В верхнем свободном пространстве конвертора часть водорода и метана сгорает, при этом выделяется тепло, необходимое для конверсии остаточного метана парам в слое никелевого катализатора» [14].

«Из конвертора газ, содержащий (в пересчете на сухой) 9% CO₂, 11% CO, 57% H₂, 0,25% CH₄, 22,75% N₂, под давлением 29 атм при 960 °С поступает в котел-утилизатор, предназначенный для получения пара под давлением 100-140 атм. При температуре 360-400 °С газ направляется сначала в конвертор с железо-хромовым катализатором, а затем через теплообменник в конвертор с цинк-хром-медным катализатором, в которых протекает конверсия CO» [15].

Далее в абсорбер подается конвертированный газ с содержанием монооксида углерода в количестве не более 0,3% об., предварительно охлаждаясь в теплообменнике. В абсорбере происходит очистка конвертированного газа от диоксида углерода с применением в качестве абсорбента водный раствор поташа или активированного моноэтаноламина.

Очистка газа от остаточного количества оксидов углерода (II), (IV), которые являются ядами для катализатора синтеза аммиака, происходит методом гидрирования на никелевом катализаторе при средней температуре 335°C. Для проведения данного процесса используется технологическое оборудование – метанатор.

«Полученный синтез-газ сжимается компрессором и смешивается с циркулирующим газом после сжатия до 320 атм в компрессоре. Пройдя аппараты воздушного охлаждения, сепараторы и, охладившись в теплообменниках, АВС (азотоводородная смесь) поступает в колонну синтеза аммиака, где на промотированном железном катализаторе при температуре около 380 °С протекает синтез аммиака. Выходящий из колонны синтез-газ направляется последовательно в котел-утилизатор, сепаратор, аммиачный холодильник, сепаратор и возвращается в циркуляционный компрессор. Сконденсированный аммиак, отделенный в сепараторах, непрерывно выводится из системы» [14].

2.3 Технологическая схема вторичного риформинга

«Конверсия остаточного метана кислородом воздуха и паром проводится в шахтном конверторе поз.110 с одновременным обеспечением необходимого объемного соотношения азот к водороду в синтез газе» [5]. Технологическая схема конверсии остаточного метана представлена на рисунке 9.

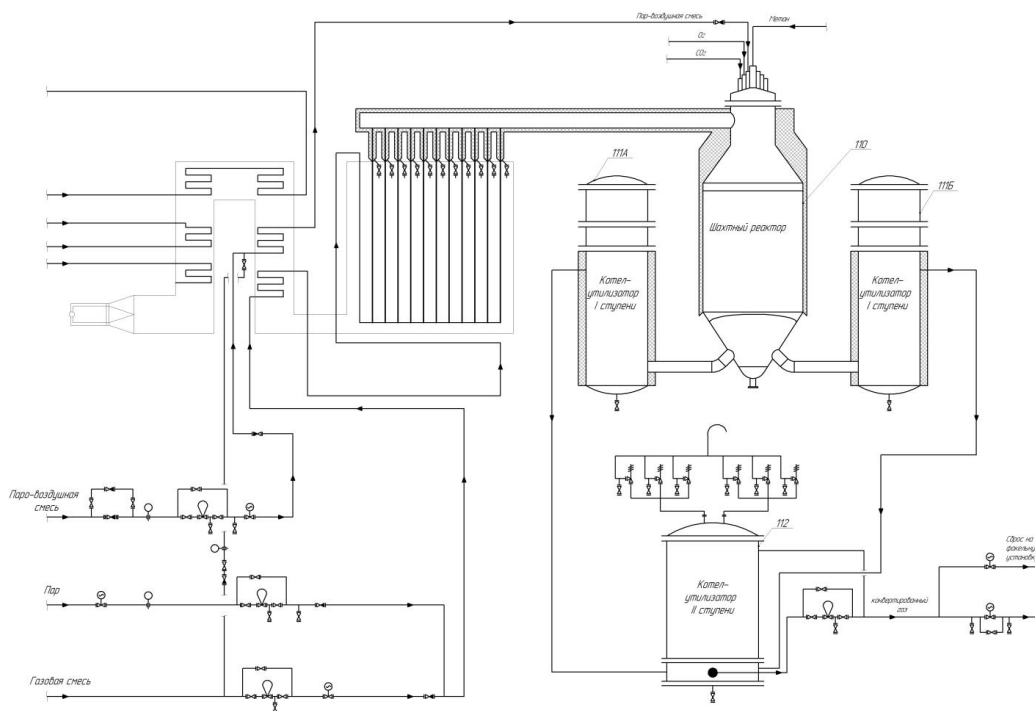


Рисунок 9 - Технологическая схема конверсии остаточного метана

«Конверсия метана осуществляется на никелевом катализаторе при температуре на выходе не более $1010\text{ }^{\circ}\text{C}$, давлении на входе не более $3,434\text{ МПа}$ (35 кгс/см^2) и объемной скорости 3400 ч^{-1} (в конверторе поз.110). Воздух после компрессора с давлением не более $3,434\text{ МПа}$ (35 кгс/см^2) подается в конвертор метана II-й ступени через змеевики подогревателя воздуха, расположенного в конвекционной камере печи риформинга» [13].

«Количество воздуха для процесса подбирается таким образом, чтобы обеспечить перед отделением синтеза аммиака соотношение водород : аммиак, равное $(2,9-3,2) : 1$ » [13].

«После смешения в трубопроводе паро-воздушная смесь с температурой около $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ поступает в подогреватель. Из подогревателя нагретая дымовыми газами до температуры $445-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ паро-воздушная смесь направляется через центральную трубу в смеситель конвертора метана для смешения с парогазовой смесью, направляющейся после печи первичного риформинга. После смесителя парогазовая смесь, с соотношением пар : газ не менее $0,7:1$ проходит последовательно через шестигранные огнеупорные

плитки, служащие для равномерного распределения газового потока, потом слой термостойкого алюмохромового катализатора, а затем направляется в зону никелевого катализатора. Тонкий слой алюмохромового катализатора обеспечивает защиту никелевого катализатора от высоких температур, создаваемых в результате горения газа в свободном объеме. Максимально допустимая температура в зоне горения 1245 °С» [13].

Горение (окисление) остаточного метана, водорода и окиси углерода кислородом воздуха в свободном объеме над катализатором протекает по следующим реакциям:



Конверсия остаточного метана осуществляется на никелевом катализаторе при температуре 990-1002°C, давлении не более 3,434 МПа (35 кгс/см²) и объемной скорости 3400 ч⁻¹ по реакциям:



«Конвертированный газ после конвертора метана поз.110 с температурой не более 1010 °С охлаждается в двух параллельно работающих

котлах-утилизаторах I ступени поз. 111/А, Б до температуры не более 482 °С, а затем в котле-утилизаторе II ступени поз.112 до температуры 320-380 °С и направляется на конверсию окиси углерода. В котлах-утилизаторах I и II ступени за счет утилизации тепла конвертированного газа вырабатывается пар с давлением 10,01-10,7 МПа (102-109 кгс/см²)» [13].

Вывод по технологической части

В данной части выпускной-квалификационной работы представлена схема синтеза аммиака и технологическая схема паровоздушной конверсии метана (вторичный риформинг). Технологический процесс вторичного риформинга проводят при температуре 1000°С, давлении не более 35 кгс/см², объемной скорости газа 3400 ч⁻¹ и соотношении водорода и аммиака равным (2,9-3,2):1.

3 Расчетная часть

3.1 Материальный баланс паровоздушной конверсии метана

Состав газа, поступающего на вторичный риформинг в производстве аммиака на выработку аммиака 1800 т/сут, представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Состав газа, поступающего на вторичный риформинг

Компонент	м ³ /ч	кмоль/ч	% моль
CH ₄	18713,94	835,44	12,32
CO	12911,40	576,40	8,50
CO ₂	16131,66	720,16	10,62
H ₂	103412,76	4616,64	68,08
N ₂	729,11	32,55	0,48
Всего	151898,88	6781,20	100,00

Согласно данным таблицы объемный расход сухого газа составляет 151898,88 м³/ч, при этом объемный расход водяного пара - 121822,4 м³/ч, мольный расход - 121822,4 моль/ч. Расчет ведем на 100 м³ сухого газа, поступающего с первой ступени конверсии, т.е. из трубчатой печи. Для определения расхода воздуха, а также состава газа после конвертора составляем материальный баланс конвертора второй ступени.

Соотношение угарного газа и водорода к азоту в конвертированном газе равно 3,2.

Объемное содержание метана в сухом конвертированном газе должно составлять 0,5% (об.).

Состав 100 м³ сухого газа представлен в таблице 7.

Таблица 7 – Состав 100 м³ сухого газа

Компонент	Расход, м ³ /ч
1	2
CH ₄	12,32
CO	8,50
CO ₂	10,62
H ₂	68,08
N ₂	0,48
Всего	100,00

Тогда расход водяного пара составляет:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{100 \cdot 121822,4}{151898,9} = 80,2 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$$

Обозначим объемы газов, в м³:

V- объем сухого газа, выходящего из конвертора второй ступени; в нем содержится CO₂ - оксид углерода (IV), CO - оксид углерода (II), водород – c;
d – объем прореагировавшего водяного пара за вычетом образовавшегося за счет сгорания водорода; у – расход воздуха на окисление.

Для определения компонентного состава поступающего газа, составим балансовые уравнения, учитывающие содержание элемента в входящем и выходящем потоке из конвертора второй ступени. Учтем при этом, что в газе, выходящем из конвертора второй ступени, содержится 0,005V м³ метана и 0,79у м³ азота.

Баланс:

- по углероду

$$12,32+8,5+10,62=a+b+0,005V$$

$$31,44=a+b+0,005V \quad (20)$$

- по водороду

$$\begin{aligned}2 \cdot 12,32 + 68,08 + 80,2 &= c + (80,2 - d) + 0,005V \\92,72 &= c - d + 0,005V\end{aligned}\quad (21)$$

- по кислороду:

$$\begin{aligned}0,5 \cdot 8,5 + 10,62 + 80,2 \cdot 0,5 - 0,21y &= a + 0,5b + 0,5(80,2 - d) \\14,87 + 0,21y &= a + 0,5b - 0,5d\end{aligned}\quad (22)$$

- сухого конвертированного газа:

$$V = a + b + c + 0,005V + 0,48 + 0,79y \quad (23)$$

Исходя из отношения $(CO + H_2):N_2$ в конвертированном газе:

$$\begin{aligned}\frac{CO + H_2}{N_2} &= \frac{b + c}{0,42 + 0,79y} = 3,2 \\b &= 1,536 + 2,528y - c\end{aligned}\quad (24)$$

Поскольку соотношение между оксидом углерода (II) и оксидом углерода (IV) в конвертированном газе определяется равновесием реакции конверсии оксидом углерода (II) водяным паром при 990 °С и $1 \cdot 10^5$ Па (1 атм), когда $K_p = 0,87$, то:

$$K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} = \frac{ac}{b(80,2 - d)} = 0,87 \quad (25)$$

Вычитая уравнение (4) из уравнения (1), получаем:

$$V = c + 31,9 + 0,79y \quad (26)$$

Подставляя в уравнение (20) значения V из (26) и b из (24), находим:

$$a = 29,74 - 2,532y + 0,995c \quad (27)$$

Подставляя в уравнение (21) значения из уравнения (26), получаем:

$$d = 1,005c + 0,00395y - 92,5604 \quad (28)$$

Подставляя значения a , b и d из уравнений (27), (24) и (28) в уравнение (22), находим:

$$y = 41,842 - 0,00507y \quad (29)$$

Подставляя значение y из (29) в уравнения (24), (27) и (28), определяем a , b , d :

$$a = 1,005 \cdot c - 76,197 \quad (30)$$

$$b = 107,312 - 1,005c \quad (31)$$

$$d = 1,005c - 92,395 \quad (32)$$

Подставляя найденные a , b и d в уравнение (25) и решая его относительно c , получаем:

$$K_p = \frac{(-76,197 + 1,005 \cdot c) \cdot c}{(107,312 - 1,005 \cdot c) \cdot (80,2 - (1,005 \cdot c - 92,395))} = 0,87$$

$$c = 89,59$$

Зная значение c , содержание водорода в сухом газе, определяем количество других компонентов, в м^3 :

- углекислого газа: $a=13,85$;

- угарного газа: $b=17,27$;

- объем прореагировавшего водяного пара: $d=2,36$;

- объем воздуха: $y=42,30$;

- объем сухого газа, выходящего из конвертора второй ступени $V=154,92$.

Молярная масса компонентов сухого газа представлено ниже:

$$M(\text{CH}_4) = 16 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}}$$

$$M(\text{H}_2) = 2 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}}$$

$$M(\text{CO}_2) = 44 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}}$$

$$M(\text{CO}) = 28 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}}$$

$$M(\text{N}_2) = 28 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}}$$

Объем поступающего воздуха в конвертор второй ступени составляет $42,3 \text{ м}^3$. Определим содержание азота и кислорода в воздухе, исходя из того, что в воздухе содержится 21% кислорода по объему и 79% азота по объему (содержанием другим компонентов в расчетах пренебрежем).

Объем азота и кислорода соответственно:

$$V(\text{N}_2) = 0,79 \cdot 42,3 = 33,41 \text{ м}^3$$

$$V(\text{O}_2) = 0,21 \cdot 42,3 = 8,9 \text{ м}^3$$

Масса азота и кислорода соответственно:

$$m(N_2) = 33,41 \cdot \frac{28}{22,4} = 41,77 \text{ кг}$$

$$m(O_2) = 8,9 \cdot \frac{32}{22,4} = 12,68 \text{ кг}$$

Определим состав сухого конвертированного газа:

$$V(CH_4) = 154,92 \cdot 0,005 = 0,77 \text{ м}^3$$

$$V(H_2) = 89,59 \text{ м}^3$$

$$V(CO_2) = 13,85 \text{ м}^3$$

$$V(CO) = 17,27 \text{ м}^3$$

$$V(N_2) = 33,89 \text{ м}^3$$

$$m(CH_4) = 0,77 \cdot \frac{16}{22,4} = 0,55 \text{ кг}$$

$$m(H_2) = 89,59 \cdot \frac{2}{22,4} = 8,00 \text{ кг}$$

$$m(CO_2) = 13,85 \cdot \frac{44}{22,4} = 27,20 \text{ кг}$$

$$m(CO) = 17,27 \cdot \frac{28}{22,4} = 21,59 \text{ кг}$$

$$m(N_2) = 33,89 \cdot \frac{28}{22,4} = 42,37 \text{ кг}$$

Итоговое количество водяного пара в конвертированном газе составляет на выходе из аппарата составляет:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 80,2 + 2,36 = 82,56 \text{ м}^3$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 82,56 \cdot \frac{18}{22,4} = 66,34 \text{ кг}$$

Отношение пар/газ равно 3,2.

Составляем материальный баланс конвертора второй ступени. Итоговый результат расчета материального баланса конвертора второй ступени на 100 м³ сухого газа представлен в таблице 8.

Таблица 8 – Материальный баланс конвертора второй ступени на 100 м³ сухого газа

Приход			Расход		
Вещество	кг	м ³	Вещество	кг	м ³
1. Газ из трубчатой печи – конвертора первой ступени			4. Конвертированный газ из конвертора второй ступени		
1.1 Метан	8,80	12,32	4.1 Метан	0,55	0,77
1.2 Оксид углерода (I)	10,63	8,5	4.2 Оксид углерода (I)	21,59	17,27
1.3 Оксид углерода (II)	20,86	10,62	4.3 Оксид углерода (II)	27,20	13,85
1.4 Водород	6,08	68,08	4.4 Водород	8,00	89,59
1.5 Азот	0,60	0,48	4.5 Азот	42,37	33,89
2. Водяной пар	64,45	80,2	4.6. Водяной пар	66,34	82,56
3. Воздух					
3.1 Кислород	12,69	8,9			
3.2 Азот	41,77	33,41			
Всего	165,9	222,5		166,0	237,9

3.2 Расчет теплового баланса конвертора

Составим тепловой баланс конвертора II ступени.

Определим статьи прихода теплоты в конвертор II ступени.

Количество теплоты, вносимой паро-газовой смесью:

$$Q_1 = (100 + 80,2) \cdot 1,82 \cdot 690 = 226295,16 \text{ кДж}$$

где 1,82 – средняя теплоемкость влажного газа при 690 °С, кДж/(м³·К).

Теплоту Q₂, выделяющуюся при конверсии, определяем по закону Гесса. Энтальпии образования исходные веществ и продуктов реакций принимаем следующими:

$$\Delta H(\text{CO}_2) = 17550 \text{ кДж/м}^3$$

$$\Delta H(\text{CO}) = 11940 \text{ кДж/м}^3$$

$$\Delta H(\text{H}_2\text{O}) = 10800 \text{ кДж/м}^3$$

$$\Delta H(\text{CH}_4) = 3300 \text{ кДж/м}^3$$

$$Q_2 = 13,85 \cdot 17550 + 17,27 \cdot 11940 + 82,56 \cdot 10800 + 0,77 \cdot 3300 - 10,62 \cdot 17550 - 8,50 \cdot 11940 - 80,2 \cdot 10800 - 12,32 \cdot 3300 = 148672,19 \text{ кДж}$$

Теплота, вносимая воздухом:

$$Q_3 = 42,30 \cdot 1,296 \cdot 18 = 986,67 \text{ кДж}$$

Определим статьи расхода теплоты в конвертор II ступени.

Количество теплоты конвертированного газа:

$$Q_4 = 237,9 \cdot 1,55 \cdot 1000 = 368789,57 \text{ кДж}$$

где 1,55 – средняя теплоемкость влажного газа при 1000 °С, кДж/(м³·К).

Уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_{\text{пот}}$$

$$226295,16 + 148672,19 + 986,67 = 368789,57 + Q_{\text{пот}}$$

$$Q_{\text{пот}} = 7164,45 \text{ кДж}$$

Тепловой баланс конвертора второй ступени представлен в таблице 9.

Таблица 9 – Тепловой баланс конвертора второй ступени

Приход			Расход		
Статья	кДж	%	Статья	кДж	%
Количество теплоты, вносимой паро-газовой смесью	226295,16	60,19	Количество теплоты конвертированного газа	368789,57	98,09
Количество теплоты от конверсии	148672,19	39,55	Тепловые потери	7164,45	1,91
Количество теплоты, вносимой воздухом	986,67	0,26			
Всего	375954,02	100,0	Всего	375954,02	100,0

3.3 Конструктивный расчет конвертора

При производительности по аммиаку 1800 т/сут расход конвертированного газа составляет:

$$N(\text{газ}) = 151898,9 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}} = 42,19 \frac{\text{м}^3}{\text{с}}$$

Примем время контакта газа равным $\tau = 0,3$ с. Тогда необходимый объем катализатора конвертора второй ступени составит:

$$V_{\text{кат}} = N(\text{газ}) \cdot \frac{\tau}{\varepsilon} \quad (33)$$

где ε - свободный объем катализатора, примем $\varepsilon = 0,75$.

$$V_{\text{кат}} = 42,19 \cdot \frac{0,3}{0,75} = 16,878 \text{ м}^3$$

Принимаем диаметр шахтного реактора вторичного риформинга равным $D=3,670$ м, высоту слоя катализатора $H=2$ м, определим необходимое число аппаратов:

$$n = \frac{V_{\text{кат}}}{0,785 \cdot D^2 \cdot H} \quad (34)$$

$$n = \frac{16,878}{0,785 \cdot 3,67^2 \cdot 2} = 0,79$$

Принимаем число аппаратов равным $n=1$.

3.4 Конструктивный расчет 4-х канального смесителя

3.4.1 Расчет и подбор диаметров трубопроводов

При оптимизации процесса вторичного риформинга, замене двухканального смесителя на четырехканальный, не требует значительных материальных затрат и не требуется замены самого шахтного реактора. Замена смесителей может быть осуществлена в период остановочного капитального ремонта.

«По внутреннему каналу будет поступать дополнительный метан в объемах, достаточных для создания необходимой температуры в реакционной зоне (1250°C), и для термического крекинга в водород в пустом объеме верхней зоны реактора. По второму каналу будет поступать кислород, получаемый на воздухоразделительной установке криогенного типа. По 3-му каналу планируется подача водяного пара, который, окружая факел, будет предотвращать возможность взаимодействия конвертированного газа первичного риформинга с подаваемым кислородом» [16]. По 4-му каналу возможна подача углекислого газа, которого на азотных заводах всегда в избытке, способного предотвращать с помощью реакции газификации углерода возможность проскока последнего в зону катализатора по реакции:



Рассчитаем диаметры трубопроводов ввода сырья в шахтный реактор.
Данные для расчета приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Исходные данные для расчета

Параметр	Значение
Расход природного газа, нм ³ /ч	28430
Расход кислорода, нм ³ /ч	28430
Расход пара, нм ³ /ч	16498
Расход углекислого газа, нм ³ /ч	16498
Температура подаваемого газа, °С	600
Рабочее давление, кгс/см ²	32

Определим плотность газов при рабочих условиях:

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{T_0 \cdot P}{T \cdot P_0} \quad (36)$$

где ρ - плотность газа при рабочих условиях, кг/м³;

ρ_0 – плотность газа при нормальных условиях, равная, кг/м³;

T_0 – температура при нормальных условиях, равная 273 К;

T – рабочая температура газа, К;

P_0 – давление при нормальных условиях, равное 1 кгс/см², кгс/см²;

P – абсолютное рабочее давление смесителя, кгс/см².

Плотность газа при нормальных условиях определим по формуле:

$$\rho_0 = \frac{M}{22,4} \quad (37)$$

где M – молекулярная масса газа, кг/кмоль;

Рассчитаем плотности газов при нормальных условиях:

- природного газа:

$$\rho_0(\text{CH}_4) = \frac{16}{22,4} = 0,714 \text{ кг/м}^3$$

- кислорода:

$$\rho_0(\text{O}_2) = \frac{32}{22,4} = 1,429 \text{ кг/м}^3$$

- водяного пара:

$$\rho_0(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18}{22,4} = 0,804 \text{ кг/м}^3$$

- углекислого газа:

$$\rho_0(\text{CO}_2) = \frac{44}{22,4} = 1,964 \text{ кг/м}^3$$

Рассчитаем плотности газов при рабочих условиях:

- природного газа:

$$\rho(\text{CH}_4) = 0,714 \cdot \frac{273 \cdot 33}{(600 + 273) \cdot 1} = 7,37 \text{ кг/м}^3$$

- кислорода:

$$\rho(\text{O}_2) = 1,429 \cdot \frac{273 \cdot 33}{(600 + 273) \cdot 1} = 14,74 \text{ кг/м}^3$$

- водяного пара:

$$\rho(\text{H}_2\text{O}) = 0,804 \cdot \frac{273 \cdot 33}{(600 + 273) \cdot 1} = 8,29 \text{ кг/м}^3$$

- углекислого газа:

$$\rho_0(\text{CO}_2) = 1,964 \cdot \frac{273 \cdot 33}{(600 + 273) \cdot 1} = 20,27 \text{ кг/м}^3$$

Определим расходы газов при рабочих условиях:

$$V_p = \frac{\rho_0 \cdot V_0}{\rho} \quad (38)$$

где V_p – расход газа при рабочих условиях, м³/ч;

V_0 – объемный расход газа при нормальных условиях, м³/ч.

Пересчитаем объемный расход при нормальных условиях в рабочие:

- природного газа:

$$V_p(\text{CH}_4) = \frac{0,714 \cdot 28430}{7,37} = 2755 \text{ м}^3/\text{ч}$$

- кислорода:

$$V_p(\text{O}_2) = \frac{1,429 \cdot 28430}{14,74} = 2755 \text{ м}^3/\text{ч}$$

- водяного пара:

$$V_p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,804 \cdot 16498}{8,29} = 1599 \text{ м}^3/\text{ч}$$

- углекислого газа:

$$V_p(\text{CO}_2) = \frac{1,964 \cdot 16498}{20,27} = 1599 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Расчет диаметра трубопровода, по которому подается любой компонент, необходимо проводить с запасом. Примем следующие данные по фактическим расходам: для природного газа и кислорода, - 2900 м³/ч; для пара и углекислого газа, - 1700 м³/ч.

«Диаметры трубопроводов подачи компонентов в конвертор необходимо выбирать, исходя из диаметра горловины реактора, т.е. где будет вварен 4-х канальный смеситель: D = 1200 мм. Однако диаметр последнего трубопровода (канал подачи углекислого газа), в целях удобства монтажа и последующего обслуживания проектируемого смесителя, должен быть подобран так, чтобы соответствовать своему назначению и отличаться на некую величину (зазор между стенкой трубопровода и стенкой реактора). Эта величина составляет минимум 500 мм, т.е. диаметр последнего трубопровода не должен превышать 1200 - 500 = 700 мм.» [16].

Определяем диаметр трубопровода:

$$d = \sqrt{\frac{V_p}{0,785 \cdot w}} \quad (39)$$

где d – внутренний диаметр трубопровода, м;

V_p – расход газа при рабочих условиях, м³/с;

w – скорость на выходе из трубы конвертора, равная 45 м/с (в существующем конверторе), м/с.

Определим диаметр трубопровода подачи метана:

$$d(CH_4) = \sqrt{\frac{2900/3600}{0,785 \cdot 45}} = 0,151 \text{ м}$$

Рассчитаем диаметр трубопровода подачи кислорода.

Т.к. внутри трубопровода кислорода располагается трубопровод метана, то для определения диаметра трубопровода подачи кислорода необходимо воспользоваться формулой расчета площади поперечного сечения:

$$F = \frac{V_p}{w} \quad (40)$$

где F – площадь поперечного сечения, м²;

$$F(O_2) = \frac{2900/3600}{45} = 0,0179 \text{ м}^2$$

Определим площадь поперечного сечения трубопровода природного газа:

$$F = 0,785d^2 \quad (41)$$

$$F(CH_4) = 0,785 \cdot 0,151^2 = 0,017899 \text{ м}^2$$

Суммирование найденных площадей поперечных сечений по формулам (40) и (41) в сумме даст площадь поперечного сечения трубопровода кислорода:

$$F(O_2, CH_4) = F(O_2) + F(CH_4) \quad (42)$$

$$F(O_2, CH_4) = 0,0179 + 0,017899 = 0,0358 \text{ м}^2$$

Определим диаметр трубопровода подачи кислорода:

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot F}{3,14}} \quad (43)$$

$$d(O_2) = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,0358}{3,14}} = 0,214 \text{ м}$$

Аналогичным способом определяются диаметры трубопроводов подачи водяного пара и углекислого газа. Расчеты представлены ниже:

$$F(H_2O) = \frac{1700/3600}{67,5} = 0,006996 \text{ м}^2$$

$$F(H_2O, O_2, CH_4) = F(O_2) + F(CH_4) + F(H_2O) \quad (44)$$

$$F(H_2O, O_2, CH_4) = 0,0179 + 0,017899 + 0,006996 = 0,042796 \text{ м}^2$$

$$d(H_2O) = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,0358}{3,14}} = 0,233 \text{ м}$$

$$F(CO_2) = \frac{1700/3600}{67,5} = 0,006996 \text{ м}^2$$

$$F(CO_2, H_2O, O_2, CH_4) = F(O_2) + F(CH_4) + F(H_2O) + F(CO_2) \quad (45)$$

$$F(CO_2, H_2O, O_2, CH_4) = 0,0179 + 0,017899 + 0,006996 + 0,006996$$

$$F(CO_2, H_2O, O_2, CH_4) = 0,049792 \text{ м}^2 \quad (46)$$

$$d(CO_2) = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,049792}{3,14}} = 0,252 \text{ м}$$

По результатам проведенных расчетов, подбор диаметров трубопроводов природного газа, кислорода, водяного пара и углекислого газа можно выполнить произвольным способом, так как рассчитанные диаметры имеют небольшое значение. Исходя из условий монтажа, эксплуатации и последующего обслуживания, и ремонта 4-х канального смесителя, а также в соответствии с ГОСТ 8732-78, для данных трубопроводов будут подобраны диаметры. Рабочее давление в каждом трубопроводе – 32 атм. и рабочая температура - 600°С. Для данных условий эксплуатации выбираем материальное исполнение трубопровода из стали 12Х18Н10Т.

Учитывая расчетные диаметры трубопроводов для каждого компонента, подобраны диаметры трубопроводов. Диаметры трубопроводов представлены в таблицы 11.

Таблица 11 – Диаметры трубопроводов подачи газов в смеситель

Наименование трубопровода	Наружный диаметр, мм
Трубопровод природного газа	219
Трубопровод кислорода	377
Трубопровод водяного пара	525
Трубопровод углекислого газа	635

3.4.2 Расчет толщины стенок трубопроводов

Исполнительную толщину тонкостенной гладкой цилиндрической трубы, нагруженной внутренним избыточным давлением, рассчитываем по формуле:

$$s \geq \frac{pD}{2[\sigma]\varphi - p} + c \quad (47)$$

где p – рабочее давление в смесителе (берется максимальное, которое может быть, т.е. 35 кгс/см²), кгс/см²;

D – наружный диаметр трубопровода, мм;

$[\sigma]$ – допускаемое напряжение (для стали 12Х18Н10Т и температуры 600 °С оно составляет 740 кгс/см²), кгс/см²;

φ – коэффициент сварного шва (равен 1, т.к. если давление в аппарате больше 0,07 МПа (или 0,7 кгс/см²);

c – прибавка к расчетной толщине, м.

Прибавку к расчетной толщине определяем по формуле:

$$c = c_1 + c_2 + c_3 \quad (48)$$

где c_1 – прибавка для компенсации коррозии и эрозии;

c_2 – прибавка для компенсации минусового допуска;

c_3 – прибавка для компенсации утонения в процессе изготовления аппаратуры

Прибавка $c_2 + c_3$, как правило, невелики. Принимаем $c_2 + c_3 = 0,5$ мм.

Прибавку для компенсации коррозии и эрозии определяем по формуле:

$$c_1 = ПТ_a \quad (49)$$

где $П$ – скорость коррозии или эрозии, мм/год;

T_a – срок службы трубопровода лет.

$$c_1 = 0,1 \cdot 15 = 1,5 \text{ мм}$$

$$c = 1,5 + 0,5 = 2,0 \text{ мм}$$

Определим исполнительную толщину стенок трубопроводов:

- природного газа:

$$s(\text{CH}_4) \geq \frac{35 \cdot 0,219}{2 \cdot 740 \cdot 1 - 35} + 0,002 = 0,0073 \text{ м}$$

- кислорода:

$$s(\text{O}_2) \geq \frac{35 \cdot 0,377}{2 \cdot 740 \cdot 1 - 35} + 0,002 = 0,0111 \text{ м}$$

- водяного пара:

$$s(\text{CO}_2) \geq \frac{35 \cdot 0,525}{2 \cdot 740 \cdot 1 - 35} + 0,002 = 0,0147 \text{ м}$$

- углекислого газа:

$$s(\text{H}_2\text{O}) \geq \frac{35 \cdot 0,635}{2 \cdot 740 \cdot 1 - 35} + 0,002 = 0,0174 \text{ м}$$

Принимаем следующее значение толщины стенок трубопроводов газа:

- для трубопровода природного газа: 8 мм;
- для трубопровода кислорода: 12 мм;
- для трубопровода водяного пара: 15 мм;
- для трубопровода углекислого газа: 18 мм.

3.4.3 Расчет трубопровода подачи конвертированного газа

Поступающий конвертированный газ со стадии первичного риформинга подается через 4-х канальный смеситель на стадию вторичного риформинга. Газ в смеситель подается в радиальном направлении, скорость подачи составляет 45 м/с. Для возможности подачи газа в 4-х канальный смеситель необходимо рассчитать диаметр трубопровода и толщины стенки. Температура конвертированного газа составляет - 810°C, давление – 35кгс/см². Исходя из условий эксплуатации трубопровода, для материального исполнения выбираем жаропрочную сталь марки 10X23Н18. Данный материал удовлетворяет условиям эксплуатации.

Общий объем конвертированного газа с первичного риформинга составляет 273721,3 м³/ч.

Объемный состав конвертированного газа со первой стадии конверсии метана представлен в таблице 12.

Таблица 12 – Объемный состав газа с первичного риформинга

Компонент	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂
Об. %	37,78	4,72	5,89	6,84	44,51	0,27

Определим молекулярную массу газа с первичного риформинга:

$$M = M(H_2) \cdot \varphi(H_2) + M(CO) \cdot \varphi(CO) + M(CO_2) \cdot \varphi(CO_2) + \quad (50) \\ + M(CH_4) \cdot \varphi(CH_4) + M(H_2O) \cdot \varphi(H_2O) + M(N_2) \cdot \varphi(N_2)$$

$$M = 2 \cdot \frac{37,78}{100} + 28 \cdot \frac{4,72}{100} + 44 \cdot \frac{5,89}{100} + 16 \cdot \frac{6,84}{100} + 18 \cdot \frac{44,51}{100} + 28 \cdot \frac{0,27}{1000}$$

$$M = 13,85 \text{ кг/кмоль}$$

Так как температура конвертированного газа составляет 810 °С и избыточное давление газа 32 кгс/см², определим плотность газа при рабочих условиях:

$$\rho(\text{КГ}) = \frac{13,85}{22,4} \cdot \frac{273 \cdot 33}{(273 + 810) \cdot 1} = 5,14 \text{ кг/м}^3$$

Объемный расход газа при рабочих условиях:

$$V_p = \frac{0,618 \cdot 273721,3}{5,14} = 32888,74 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Примем расход конвертированного газа для дальнейших расчетов равным:

$$V_p = 35000 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Рассчитаем диаметр трубопровода для конвертированного газа:

$$d = \sqrt{\frac{35000/3600}{0,785 \cdot 45}} = 0,528 \text{ м}$$

Определяем толщину стенок трубопровода:

$$s(\text{H}_2\text{O}) \geq \frac{35 \cdot 0,528}{2 \cdot 765 \cdot 1 - 35} + 0,002 = 0,0148 \text{ м}$$

Принимаем толщину стенки трубопровода равной 0,015 м. Тогда окончательный диаметр трубопровода составит 0,543 м. Следовательно, диаметр подобран верно и, соответственно, следует изготовить данный трубопровод из трубы стандартного размера, а именно 635 мм.

Вывод по расчетной части

В расчетной части выпускной-квалификационной работы выполнен расчет материального баланса паровоздушной конверсии метана. Определено необходимое количество кислорода и пара для проведения процесса вторичного риформинга, их расход соответственно составляет $8,9 \text{ м}^3$ и $80,2 \text{ м}^3$ на 100 м^3 сухого газа. При этом содержание метана на выходе из шахтного реактора составляет $0,5\%$ об. Также составлен тепловой баланс конвертора второй ступени. Необходимое количество катализатора составляет $16,878 \text{ м}^3$, при слое катализатора в аппарате - 2 м. При замене 2-х канального смесителя на 4-х канальный выполнены необходимые конструктивные расчеты. Определены диаметры трубопроводов подачи компонентов в конвертор. Согласно результатам проведенных расчетов наружный диаметр трубопровода природного газа - 219 мм, кислорода - 377 мм, водяного пара - 525 мм, углекислого газа - 635 мм. Диаметр трубопровода подачи конвертированного газа также составляет 635 мм.

Заключение

В бакалаврской работе рассмотрена оптимизация работы технологии вторичного риформинга агрегата синтеза. Оптимизация работы технологии вторичного риформинга заключается в замене двухканального смесителя на четырехканальный без замены действующего основного оборудования.

На основе выполненного литературного обзора показано, что наиболее предпочтительным сырьём для получения аммиака является водород и азот. Водород получают конверсией природного газа, для удаления остаточного метана применяют первичный и вторичный риформинг газовой смеси. Наиболее оптимальным условием синтеза аммиака является применение в колоннах синтеза среднего давления. Это обеспечивает наиболее оптимальные энергетические и экономические затраты. С увеличением потребления сельским хозяйством азотных удобрений требуется увеличение производственных мощностей агрегатов получения аммиака. На сегодняшний день имеются различные технологические новшества, позволяющие увеличить производительность по аммиаку.

Четырехканальный смеситель позволяет объединить паровую конверсию и высокотемпературную некаталитическую конверсию с целью получения азотоводородной смеси в объеме, достаточном для выхода по аммиаку - 1800 т/сут. Также представлена схема синтеза аммиака и технологическая схема вторичного риформинга.

Оптимальные параметры технологии вторичного риформинга: температура - 1000°C , давление не более 35 кгс/см^2 , объемная скорости газа 3400 ч^{-1} и соотношение водорода и аммиака равным $(2,9-3,2) : 1$.

В расчетной части выполнены расчет материального баланса паровоздушной конверсии метана, составлен тепловой баланс конвертора второй ступени, конструктивные расчеты четырехканального смесителя.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. Книга 1: учеб. пособие / Т.Г. Ахметов [и др.]. — Электрон. издан. — Санкт-Петербург : Лань, 2017. — 688 с;
2. Бесков В.С. Общая химическая технология: учеб. для вузов / В.С. Бесков.-М.: ИКЦ "Академкнига", 2005.-452 с
3. Вестник химической промышленности, [Электронный ресурс]: <http://vestkhimprom.ru/posts/ammiak-istoriya-sovremennost-i-perspektivy-razvitiya-v-rossii>;
4. Голубева И.А. Газоперерабатывающие предприятия России: монография / И.А. Голубева, И.В. Мещерин, Е.В. Родина; под редакцией А.Л. Лapidуса. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2021.-456 с.;
5. Карпов К.А. Технологическое прогнозирование развития производств нефтегазохимического комплекса: Учебник / Под ред. проф. И.А. Садчиков. – Спб.: Издательство «Лань», 2021.-492 с.;
6. Кукурина О.С. Технология переработки углеводородного сырья: учебное пособие / О.С. Кукурина, А.А. Ляпков. – Санкт-Петербург: Лань, 2020.-168 с.;
7. Кутепов А.М. Общая химическая технология: учеб. для вузов / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. - 3-е изд., перераб. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2003.-528 с;
8. Мухленов И.П. Общая химическая технология: учеб. для вузов / И.П. Мухленов, А.Я. Авербух, Е.С. Тумаркина.-М.: Высшая школа, 1984.-Т.1.-256 с.;
9. Патент 2131764 Российская федерация, МПК В01J 8/00. Смеситель конвертора метана; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Салаватнефтеоргсинтез», № 97102522/25 заявл. 18.02.1997; опубл. 20.06.1999, Бюл. №14;

10. Патент 2131765 Российская федерация, МПК В01J 8/06. Конвертор для двухступенчатой каталитической конверсии углеводородов; заявитель и патентообладатель М.С. Сосна, № 98100906/25 заявл. 28.01.1998; опубл. 20.06.1999, Бюл. №15;

11. Патент 2571147 Российская федерация, МПК С10В 3/00. Способ конверсии метана; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», № 2014123392/05 заявл. 09.06.2014; опубл. 20.12.2015, Бюл. №35;

12. Патент 2608766 Российская федерация, МПК С01С 1/04. Способ повышения производительности установки для получения аммиака; заявитель и патентообладатель Касале СА(СН), № 2015106809 заявл. 31.07.2012; опубл. 24.07.2017, Бюл. №3;

13. Постоянный технологический регламент ТР-11-1 производства аммиака АМ-70 цеха №11, АО «КуйбышевАзот», редакция 1, 592 с;

14. Расчеты по технологии неорганических веществ / под. общ. ред. М. Е. Позина. – Л.: Химия, 1977. – 495 с;

15. Сборник научных трудов ВНИИ НП. Производство водорода, синтез-газа и энергетического газа, М.:ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1981. – 165 с.;

16. Семенова В.П. Производство аммиака/под ред. В.П. Семенова. – М.: Химия, 1985-368 с;

17. Сосна М.Х., Касым О Н., Основные тенденции в развитии технологии производства аммиака /НефтеГазоХимия. 2017. № 4. с. 17-21.;

18. Соколов Р.С. Химическая технология: учеб. пособ. для студентов вузов / Р.С. Соколов.-М.: Владос-Пресс, 2003.-Т.1.-368 с;

19. Тупикин Е.И. Общая нефтехимия: учебное пособие для вузов / Е.И. Тупикин.- 3-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2021.-320 с. – Текст: непосредственный;

20. Erikh V.N. The Chemistry and Technology of Petroleum and Gas/V.N. Erikh, M.G. Rasina, M.G. Rudin. – Mir Publishers Moscow, 1988.-424 p.

21. S.M. Yunusov, V.A. Likhlov, V.B. Shur. Applied Catalysis A : General. 1997 (158) p. 35-39.

22. CheGuide. Vapor Liquid Separator. [Электронный ресурс] URL: https://cheguide.com/vapor_liquid_separator.html (Дата обращения 26.06.2021).

23. Herold K.E.; Radermacher R.; Klein S.A. Absorption Chillers and Heat Pumps, 2nd ed. Boca Raton, FL, USA : CRC Press Inc. 2016. P. 55.

24. Kharagpur. Vapour Absorption Refrigeration Systems Based On Ammonia-Water Pair [Электронный ресурс] URL:<https://nptel.ac.in/content/storage2/courses/112105129/pdf/RAC%20Lecture%2017.pdf> (Дата обращения 26.06.2021).