

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

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

18.03.02 Энерго и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: **Разработка технологии совместного синтеза метанола и
аммиака на предприятии ОАО «ТольяттиАзот»**

Студент

Д.С. Сиворонов

(И.О. Фамилия)

(подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

(И.О. Фамилия)

(подпись)

Допустить к защите

зав. кафедрой

«Рациональное

природопользование

и ресурсосбережение» к.п.н., М.В. Кравцова

(И.О. Фамилия) (подпись)

« _____ » _____ 20 _____ г.

Тольятти 2017

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)

« _____ » _____ 20__ г.

ЗАДАНИЕ

на бакалаврскую работу

Студент: Сиворонов Денис Сергеевич

Тема: Разработка технологии совместного производства метанола и аммиака
на предприятии ОАО «ТольяттиАзот»

1. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы 02.06.2017г.

2. Исходные данные к бакалаврской работе:

2.1 Технологический регламент ОАО «ТольяттиАзот».

2.2 Производственные инструкции ОАО «ТольяттиАзот».

3. Содержание бакалаврской работы:

3.1 Исследование теоретических основ технологии синтеза метанола и аммиака.

3.2 Разработка технологии и расчет основных аппаратов совместного производства метанола и аммиака на предприятии ОАО «ТольяттиАзот».

4. Дата выдачи задания «26» января 2017г.

Руководитель бакалаврской работы

Ю.В. Чариков

_____ (подпись)

_____ (И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

_____ (подпись)

Д.С.Сиворонов

_____ (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)

« ____ » _____ 20 ____ г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

бакалаврской работы

Студент: Сиворонов Денис Сергеевич

по теме: Разработка технологии совместного производства метанола и аммиака на предприятии ОАО «ТольяттиАзот»

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	15.05.2017	16.05.2017		
Исследование теоретических основ технологии синтеза метанола и аммиака	17.05.2017	19.05.2017		
Разработка технологии и расчет основных аппаратов совместного производства метанола и аммиака	20.05.2017	24.05.2017		
Заключение	02.06.2017	03.06.2017		

Руководитель бакалаврской работы

Ю.В. Чариков

(подпись)

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

Д.С. Сиворонов

(подпись)

(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Перечень ключевых слов: аммиак, метанол, совмещенная технология производства, подготовка азот-водородной смеси, очистка синтез-газа от оксидов углерода.

Объектами исследования данного бакалаврского проекта является крупнотоннажный агрегат производства аммиака АМ-72 и агрегат синтеза метанола М-450 на ОАО «ТольяттиАзот».

Цель работы: является повышение экономической эффективности крупнотоннажных производств промышленных продуктов, путем расширения номенклатуры производимой продукции.

Бакалаврская работа состоит из введения, 2-х разделов, заключения, списка используемых источников - 50. Общий объем работы 63 страница машинописного текста, в том числе таблиц - 9, рисунков – 3.

Во введении актуальность проводимого исследования, описывается цель, задачи работы. В первой главе проанализированы современные технологии производства аммиака и метанола. Во второй главе произведены расчеты материального баланса новой технологии, расчет реактора синтеза метанола.

В результате расчетов была разработана технология, обеспечивающая выпуск 864 т/сут аммиака и 760 т/сут метанола.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА И АММИАКА	7
1.1 Аммиак, общие свойства, историческое значение и технологии синтеза.	7
1.2 Обзор конструкций реакторов синтеза аммиака	13
1.3 Опыт реконструкции и модернизации аммиачных агрегатов России	20
1.4 Метанол его свойства, технологии синтеза и применение	33
ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ АППАРАТОВ СОВМЕСТНОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА И АММИАКА	36
2.1 Разработка и описание аппаратурно-технологической схемы производства	36
2.1.1 Гидросероочистка природного газа.	37
2.1.2 Получение синтез-газа.	38
2.1.3 Синтез метанола.	39
2.1.4 Стадия вторичного риформинга	40
2.1.5 Блок конверсии оксида углерода	42
2.1.6 Блок МДЭА-очистки	43
2.1.7 Метанирование	44
2.1.8 Краткое описание работы блока синтеза аммиака	45
2.2.1 Расчет материального баланса	46
2.3. Расчет реактора синтеза метанола	53
2.3.1 Тепловой расчет и тепловой баланс основного аппарата	53
2.3.2 Расчет гидравлического сопротивления изотермического реактора синтеза метанола	56
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	58
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	59

ВВЕДЕНИЕ

Аммиак и метанол как продукты крупнотоннажного синтеза имеют важнейшее значение для промышленного производства. При различной структуре, различии свойств и областей применения, эти вещества могут быть получены по очень похожим технологиям. Это обусловлено тем что одним из сырьевых компонентов для получения. Одним из сырьевых компонентов для их получения является водород, синтезируемый из углеводородного сырья.

Рыночные цены на аммиак и метанол подвержены различным по природе колебаниям. Причиной их могут служить разные факторы такие как цены на нефть, сезонность, цены на газ, политическая нестабильность в различных регионах мира и так далее. То есть некий момент наиболее рентабельным может быть производство одного из продуктов, а через короткий промежуток времени тенденция может поменяться. В связи с этим обстоятельством и общими моментами технологии получения возникает заманчивая возможность, в рамках одного производства осуществлять производство обоих веществ, с возможностью гибкого изменения производительности в сторону того или иного продукта, с целью получения максимальной прибыли

Цель работы: повышение экономической эффективности крупнотоннажных производств промышленных продуктов, путем расширения номенклатуры производимой продукции.

Для достижения поставленной цели необходимо решения следующих задач:

- проанализировать технологии синтеза аммиака и метанола;
- подобрать вариант технологической схемы и аппаратурного оформления процесса совместного производства.
- рассчитать материальный баланс процесса и основной аппаратуры.

ГЛАВА 1. Исследование теоретических основ технологии синтеза метанола и аммиака

1.1 Аммиак, общие свойства, историческое значение и технологии синтеза

Аммиак, NH_3 , - простейшее соединение азота с водородом. Бесцветный газ с очень резким характерным запахом (нашатырный спирт), легко растворяется в воде.

Уже в глубокой древности был известен хлористый аммоний (нашатырь – бессмертный огонь, персидское название). Получали в Ливии и Египте, сжигая в печах верблюжий навоз. Газ оседал в пористых полостях дымоходов, там его собирали и продавали в емкостях для лечебных и промышленных целей под названием «амоньянсос» - (греч.песчаная соль), затем его называли «аммониак», а в русской транскрипции – «аммиак».

Аммиак образуется в организме человека как продукт белкового обмена и обезвреживается превращением его в мочевины и выводится из организма. Аммиак играет важнейшую роль в жизни растений, потому и применяется как удобрение.

Вообще соединения азота играют не исключительную роль в деятельности человека (производство некоторых пластмасс, красителей, химических волокон, взрывчатых веществ и пороха, медикаментов и др.). Вследствие большой инертности азота долгое время не удавалось найти способы фиксации его в соединениях. Лишь в начале XX века были найдены три метода: электродуговой (соединение азота и кислорода при высокой температуре), цианамидный (реакция карбида кальция с азотом при $1000^{\circ}C$ с образованием цианамиды) и аммиачный метод – фиксация азота в соединении с водородом – получивший широкое промышленное применение в производстве минеральных удобрений.

Температура кипения аммиака $33,35^{\circ}\text{C}$, плавления $77,7^{\circ}\text{C}$. Удельный вес при нормальных условиях $0,771\text{ г/л}$ или $0,771\text{ г/л}^3$, т.е. существенно легче воздуха. Сгорает в среде кислорода и воздуха с образованием азота и воды. Сухая смесь аммиака с воздухом способна взрываться, границы взрыва 16-20% аммиака при 18°C . С ростом температуры границы расширяются. Температура самовоспламенения 649°C . Жидкий аммиак – хороший растворитель[9].

В конце XVIII столетия, в связи с ростом населения в западноевропейских государствах, весьма острой стала проблема повышения плодородия сельскохозяйственных угодий. Одним из способов рационального использования пахотных земель стал метод И. Х. Шубарта, который путем поочередного возделывания клевера, марены и табака стремился внедрить в практику сельского хозяйства принцип севооборота. Интенсивное разведение картофеля не только способствовало повышению качества питания населения, но и давало новое важное сырье для получения этилового спирта. На рубеже XVIII-XIX вв. Альбрехт Тайер окончательно утвердил метод рациональной эксплуатации сельскохозяйственных угодий, однако все надежды на повышение плодородия почв он связывал с применением органических удобрений (гумуса или перегноя). К этому времени Дж. Пристли, Жан Сенебье, Никола де Соссюр и другие ученые убедились в важности процессов обмена веществ для нормальной жизнедеятельности растений. Однако уяснить их подлинную значимость широкие слои населения смогли лишь после появления работ Ю. Либиха. Еще в 1840 г. немецкий химик опубликовал книгу «Органическая химия в приложении к сельскому хозяйству и физиологии», в которой он впервые дал широкое обоснование агрохимии. Он доказал, что с каждым собранным урожаем запас важных для метаболизма растений веществ в пахотной земле неизменно истощается. Внесение в почву только одних органических удобрений не способно в полной мере компенсировать эти потери. Поэтому

для предотвращения неурожаев и массового голода Ю. Либих предложил регулярно вносить в почву специально полученные на химических заводах минеральные удобрения.

Начиная с 70-х годов XIX столетия, искусственные минеральные удобрения получили всеобщее признание и стали все чаще использоваться в земледелии. К концу 80-х годов их производство превратилось в самостоятельную отрасль химической промышленности. Первоначально фосфорные удобрения Ю. Либих получал из костей животных. Позднее это сырье вытеснил природный ортофосфат кальция, который при обработке серной кислотой превращался в быстродействующее удобрение - суперфосфат. После создания бессемеровского метода выплавки сталей и его усовершенствований, предложенных С. Дж. Томасом, фосфорнокислые удобрения (названные томас-шлаком) появились в большом количестве. Из Перу, где тысячелетиями накапливались экскременты морских птиц, содержащие фосфор и азот, они экспортировались в Европу под названием «гуано» и представляли собой превосходные удобрения. Однако их запасы вскоре истощились. Положение с калийными удобрениями было более благоприятным. Химики обнаружили высокое содержание этого элемента в отбросовых породах, которые при добыче каменной соли просто высыпались на склоны холмов. В конце XIX в. были открыты новые крупные калийные месторождения. Хлорид, сульфат и нитрат калия стали важнейшими продуктами химической промышленности. Помимо фосфора и калия растениям при синтезе белка особенно необходим азот. Первоначально в качестве азотных удобрений использовали соли аммония и нитраты. Аммиак получали при производстве светильного газа, а большие запасы природного нитрата натрия (чилийская селитра) имелись в Южной Америке. Однако быстро растущий спрос на азотные удобрения стимулировал ученых-химиков в их поисках способов получения соединений на основе громадных запасов атмосферного азота. В 1903 г. в Норвегии был построен завод, на

котором при действии электрической дуги при 400°C из атмосферного N₂ получали NO, а затем азотную кислоту. Широкого практического распространения этот метод не получил, поскольку для его реализации требовалось большое количество дорогой электроэнергии. Еще один альтернативный способ получения другого соединения азота - NH₃ - был разработан в Германии. Он был основан на том, что при температуре 1000-1100 °C атмосферный азот реагировал с карбидом кальция с образованием углерода и цианмида CaCN₂, при гидролизе которого выделялся аммиак.

В 1903 г. Фриц Габер приступил к проведению исследований, нацеленных на разработку промышленного метода синтеза аммиака. Опираясь на достижения химической кинетики и учения о катализе, немецкий ученый, прежде всего, хотел выяснить такие условия обратимой реакции взаимодействия атмосферного N₂ с H₂, которые были бы наиболее благоприятны для образования NH₃. По совету В. Нернста Ф. Габер решил проверить возможность каталитического синтеза аммиака при высоком давлении. В качестве катализаторов Ф. Габер использовал платиновую фольгу, высокодисперсное Fe и Mn. К концу 1908 г. стало очевидно, что синтез аммиака из исходных простых веществ ограничен определенными термодинамическими условиями. Несмотря на это, Габер не отказался от решения поставленной задачи, а принялся за поиски альтернативных путей. Габер установил, что практический выход аммиака не в последнюю очередь зависит от эффективности катализатора. Первый успех был достигнут летом 1909 г., когда удалось получить первые малые порции аммиака. Результаты Ф. Габера заинтересовали генерального директора концерна BASF Г. Брунка, который согласился финансировать дальнейшие исследования и в помощь выделил квалифицированного химика-технолога Карла Боша.

На первых этапах совместной работы Габер и Бош, занимаясь поиском наиболее эффективных катализаторов, установили, что максимальной

скорости образования аммиака можно достичь при использовании осмия и урана (а также их солей) при температурах 500-600°C и давлениях $2 \cdot 10^{10}$ Па.

Одновременно продолжался поиск других катализаторов. К 1912 г. Алвин Митташ провел около 6500 опытов с 2500 различными катализаторами. Наконец удалось выяснить, что наиболее выгодным катализатором является частично окисленное железо, содержащее примеси оксидов алюминия и калия. Таким образом, А. Митташ обнаружил новый вид катализаторов - смешанные катализаторы, активирующее действие которых одновременно открыл русский химик В. Н. Ипатьев.

Помимо поисков наилучших катализаторов было необходимо решить и множество других проблем. Серьезные осложнения были вызваны тем, что при высоких температурах и давлениях водород реагировал с углеродом, содержащимся в стальных деталях реакционных установок. К. Бош сумел разрешить эту проблему, предложив покрывать внутреннюю поверхность труб и реакционных камер мягким низкоуглеродистым сварным железом.

В 1911 г. была сдана в эксплуатацию первая небольшая опытная установка для синтеза аммиака. Когда после некоторых усовершенствований процесса практический выход NH_3 увеличился, концерн БАСФ построил в г. Оппау первый опытный завод. В конце 1915 г. этот завод производил до 10 т аммиака ежедневно. Немецкие ученые Ф. Габер, А. Митташ и К. Бош добились поразительного научно-технического успеха: из такого доступного и практически неистощимого сырья, как атмосферный N_2 , стало возможным получать любые количества аммиака - важнейшего вещества для экономики XX столетия.

Благодаря производству минеральных удобрений можно было предотвращать неурожаи, вызываемые истощением почв. Удалось повысить урожайность каждого гектара пахотной земли и тем самым резко увеличить производство продуктов питания. Однако промышленный способ синтеза аммиака принес человечеству не только блага, но и неисчислимые беды и

страдания. Правительства кайзеровской Германии и Австро-Венгрии использовали новый технологический процесс при производстве селитры, пороха и взрывчатых веществ во время Первой мировой войны. Именно метод Габера - Боша обеспечил армии этих стран боеприпасами для ведения интенсивных боевых действий одновременно на двух фронтах. Как считают историки, если бы Габер и Бош не создали этой технологии, победа стран Антанты наступила бы не в 1918 г., а гораздо раньше[33].

В основу современной технологии синтеза аммиака положен ряд каталитических и физико-химических процессов. Основным сырьем являются природный газ, пар и атмосферный воздух. Исходный природный газ проходит стадию каталитической гидросероочистки. Далее путем каталитического риформинга из исходного сырья получают синтез-газ. Синтез-газ представляет собой смесь водорода, азота, окислов углерода, и непрореагировавших исходных реагентов. Непосредственно для процесса синтеза аммиака необходима газовая смесь состоящая из азота и водорода. Примеси не желательны. Метан является балластом, отрицательно влияет на кинетику процесса. Водяной пар негативно влияет на производительность катализатора в долгосрочной перспективе и также является балластом, снижающим скорость основной реакции по принципу Ле-Шателье.

Отдельно стоит остановиться на окислах углерода, которые неизбежно присутствуют в синтез-газе, произведенном в реакторах первичного и вторичного риформинга. Они являются каталитическими ядами для катализатора синтеза аммиака. То есть резко и безвозвратно снижают его активность. Соответственно наличие примесей такого рода является недопустимым. Для их гарантированного удаления из синтез-газа поступающего на стадию синтеза применяют следующий технологический прием: оксид углерода переводят в форму диоксида углерода путем паровой конверсии, диоксид углерода удаляется методом абсорбции, следы диоксида и оксида углерода удаляются посредством реакции метанирования.

Применение подобной схемы приносит желаемый результат – содержание окислов углерода в синтез-газе не превышает уровня 0,2 ppm. но в результате получается также значительное количество диоксида углерода, часто с примесями водорода и метана, что затрудняет его технологическое применение.

Для решения проблемы очистки синтез-газа может быть применен и иной способ. В рамках данной работы предлагается использование реактора синтеза метанола для связывания окислов углерода и получения ценного продукта. Возможность применения данного способа основано на значительной схожести отдельных стадий технологического процесса. Исходным сырьем для синтеза метанола также является природный газ, водяной пар, может быть применен воздух или кислород, а также диоксид углерода. Для синтеза метанола может быть использован синтез-газ того же состава что и для производств аммиака[2].

1.2 Обзор конструкций реакторов синтеза аммиака

Процесс синтеза аммиака на современных катализаторах осуществляется по циркуляционной схеме, при этом объем циркулирующего газа в 3—5 раз превышает объем конвертируемого, что приводит к значительным гидравлическим потерям в цикле синтеза. Большая часть потерь обычно приходится на реактор синтеза. Высокое гидравлическое сопротивление вызывает повышенный расход энергии на циркуляцию, а также уменьшает надежность работы аппарата за счет большей вероятности образования внутренних неконтролируемых байпасов.

Некоторое уменьшение гидравлического сопротивления реактора в случае применения крупнокускового (8—15 мм) катализатора приводит к снижению степени использования зерна катализатора за счет внутридиффузионного сопротивления.

Поскольку внешняя диффузия при низких линейных скоростях газа мало влияет на процесс синтеза, в последние годы появились разработки, сочетающие высокие объемные скорости с малыми линейными скоростями газа, что позволяет в значительной мере снизить гидравлическое сопротивление реактора даже при использовании мелкозернистого (1—3 мм) катализатора.

Снижение гидравлического сопротивления достигается различными путями: повышением давления в корпусах аппаратов особых форм, размещением катализатора несколькими зонами с параллельным ходом газа через него, осуществлением радиального потока газа через слой катализатора, расположением катализатора слоями малой высоты в горизонтальном реакторе, проведением процесса в псевдоожиженном слое катализатора.

Выбор того или другого решения зависит от конкретных обстоятельств: имеется ли в наличии корпус высокого давления или он проектируется вновь, существуют ли ограничения по габаритам или массе реактора, необходим ли максимальный съем аммиака или максимальная степень превращения, требуется ли минимальный расход металла или снижение себестоимости аммиака и др.

Современные методы изготовления корпусов высокого давления с широким использованием сварки позволили отказаться от традиционной формы цельнокованых сосудов, как правило, относительно малого диаметра и большей высоты ($H/D=10-18$).

Радиальная насадка колонн синтеза аммиака была впервые предложена и испытана в промышленных условиях в России[5]. За рубежом хорошо зарекомендовали себя насадки фирмы «Topse» для агрегатов большой мощности [56]. Высокие технологические показатели работы характерны для радиальных насадок с двумя и тремя адиабатическими слоями и различными способами регулирования технологического режима. Небольшая толщина

слоя катализатора в радиальной насадке в сочетании с низкими линейными скоростями газового потока обеспечивает малые гидравлические сопротивления даже при использовании катализатора мелкого зёрнения (~ 1 мм). Радиальные насадки отличаются также простотой конструкции и, следовательно, больше эксплуатационной надёжностью. Известен ряд патентов на радиальные насадки различных конструкций [29].

Основной задачей при конструировании насадок является обеспечение равномерного прохождения газа через слой катализатора. Поскольку подводящий и отводящий каналы работают в условиях переменного расхода и переменной скорости потока, газ в радиальном направлении течёт неравномерно даже в случае идеальной засыпки слоя катализатором.

Помимо снижения гидравлического сопротивления при радиальном вводе газа с малыми линейными скоростями наблюдается повышенное продольное перемешивание газового потока, что приводит к некоторому выравниванию температуры и концентрации реагирующего газа. Первое обстоятельство (в адиабатическом слое) положительно влияет на процесс синтеза, второе отрицательно. Математический анализ показал [21], что незначительно превалирует положительный фактор.

При разработке реакторов синтеза аммиака большой мощности (и отдельных случаях) применение радиальных насадок затруднено, так как для обслуживания необходим мощный кран. Фирма “Келлог” [31], разработала горизонтальный реактор синтеза аммиака полочного типа, в котором полки имеют в сечении форму круга со срезанными сегментами. Поскольку высота каждой полки невелика, а длина значительна, линейные скорости газа малы, что, как и в случае с радиальными насадками, позволяет использовать мелкозёрнистый катализатор.

При осуществлении процесса синтеза в псевдооживленном слое гидравлическое сопротивление незначительно и мало зависит от скорости газа, что позволяет использовать мелкозёрнистый катализатор. Значительное

перемешивание твердой фазы предотвращает местные перегревы, поэтому на катализатор можно подавать газ, температура которого заметно ниже температуры слоя, в результате чего сокращается поверхность предварительного теплообмена. Применяя псевдооживленный слой, можно достигать очень высоких коэффициентов теплопередачи и легко организовать теплоотвод. На каждой полке псевдооживленного слоя катализатора имеет место почти изотермический режим; в случае многополочной катализаторной коробки легко создать в ней температурный режим, близкий к оптимальному. С другой стороны, благодаря значительной разности между температурой газа на входе и температурой слоя, катализатора возможна конструкция колонны даже с одним слоем катализатора[45].

Необходимо, однако, учесть, что при псевдооживлении слой катализатора “набухает”, что приводит к некоторой потере полезного объема. Наблюдаются также истирание катализатора и небольшая эрозия стенок теплообменных поверхностей. Применение разработанного в России гранулированного катализатора в значительной мере позволяет исключить эти недостатки. Однако использование псевдооживленного слоя в традиционных цилиндрических конструкциях создает высокие линейные скорости газа, приводящие к значительному расширению слоя и уносу катализатора. Для предотвращения этого предложено катализатор размещать в несколько параллельных слоев, использовать горизонтальную конструкцию или шаровые формы аппаратов, накладывать на псевдооживленный слой магнитное поле [27].

Применение мелкозернистого катализатора особенно эффективно в начальной стадии процесса синтеза, когда содержание аммиака в газе невелико, а скорость химической реакции большая. В этом случае отсутствует лимитирующее влияние диффузии, характерное для процесса, протекающего на крупнозернистом катализаторе. С увеличением содержания

аммиака в газе скорость реакции уменьшается, лимитирующей становится уже кинетика, а не диффузия, и применение мелкозернистого катализатора не столь эффективно.

Поскольку псевдооживленный слой, как и радиальный, позволяет работать с мелкозернистым катализатором, представляет интерес сопоставить оба метода. С помощью методов математического моделирования установили[33], что с учетом набухания слоя объем, занимаемый катализатором в реакторе с псевдооживленным слоем, на 10% выше объема неподвижного радиального слоя катализатора. Однако картина несколько меняется, если отнести производительность не к объему, занимаемому катализатором, а к объему корпуса высокого давления, так как степень использования объема корпуса высокого давления при наличии радиальных насадок меньше. Кроме того, для псевдооживленного слоя несколько сокращается необходимая поверхность теплообмена. Предпочтение тому или иному варианту может быть сделано при подробной инженерной проработке.

В аппаратах радиального типа имеет место сложный ход газа. В двух кольцевых зазорах—раздаточном и коллектирующем—газовые потоки двигаются в осевом направлении с переменным расходом через слой катализатора газ протекает радиально.

Теоретические и экспериментальные исследования, показали, что, если не принимать специальных мер, то газ из перфорированных каналов подается неравномерно. Как правило, статический напор вблизи тупика больше и расход газа в тупиковой зоне выше, чем на входе в канал, хотя в отдельных случаях благодаря силам трения в каналах возможна и обратная картина, или неравномерность может оказаться минимальной.

Строго равномерное распределение потока в радиальных контактных аппаратах может быть достигнуто только с помощью следующих специальных мер с изменением свободного сечения боковой поверхностно-

раздаточного канала, то есть выполнением обечайки с переменной перфорацией; введением добавочного, сопротивления внутри канала; изменением поперечного сечения канала или помещением внутрь канала тела вращения. Разработаны специальные методы расчета конструктивных элементов реакторов по перечисленным методам, однако применение их не всегда представляется удобным.

В любом случае использование перечисленных конструктивных решений может обеспечить строго равномерное распределение газа только тогда, когда гидравлическое сопротивление самого слоя катализатора равномерно или же изменяется по известному закону. Если же в процессе многолетней эксплуатации реактора имеют место изменения в слое катализатора обуславливающие изменение его гидравлического сопротивления, распределение газа будет нарушено.

Еще один путь, позволяющий в значительной мере сократить неравномерности подачи, мало чувствительный к изменениям в слое катализатора, предусматривает значительное уменьшение живого сечения одно из перфорированных обечаек, ограничивающих слой катализатора. Если в этой обечайке гидравлическое сопротивление будет значительно превышать сопротивление в каналах и слое катализатора, неравномерность распределения газа сведется к минимуму. Этот метод, однако, приводит к некоторому увеличению общих гидравлических потерь в реакторе и является приемлемым для процессов, протекающих при низких давлениях.

Учитывая, что процесс синтеза аммиака протекает под общим давлением порядка 300 кгс/см^2 , гидравлическое сопротивление слоя катализатора в осевых насадках составляет $10\text{—}20 \text{ кгс/см}^2$, а в радиальном слое оно ничтожно мало, равномерного распределения потока в этом случае можно достичь за счет размещения решеток с повышенным гидравлическим сопротивлением (порядка $0,5\text{—}1 \text{ кгс/см}^2$). При этом общие

гидравлические потери радиальной насадки будут значительно ниже, чем в осевых.

Замена насадок на радиальные наиболее эффективна на предприятиях, где имеются корпуса высокого давления со значительным соотношением H/D , работающие при больших объемных скоростях. Такой реконструкции подверглись в первую очередь агрегаты с колоннами диаметром 1000 мм и высотой 1800 мм. При разработке реакторов был осуществлен дифференцированный подход. Как показали работы ГИАП, для схем с промывкой синтез газа жидким азотом, когда на входе колонну подается чистый газ без инертных примесей температура начала реакции может быть достаточно низкой, простейшая конструкция колонны с двумя адиабатическими слоями катализатора может обеспечить эффективную и устойчивую работу реактора в случае использования для промывки газа, содержащего инертные примеси, целесообразно применять реакторы с более высокими температурами начала контактирования, например трехполочный реактор, в котором первая полка трубчатая, а остальные две адиабатические [5]. Причем последние, в отличие от предлагаемых в работе, выполнены с радиальным ходом газа. В обоих случаях на радиальные полки загружен активный мелкозернистый гранулированный катализатор марки СА-1 с частицами размером 1—3 мм [47].

В корпусе реактора высокого давления расположена насадка, состоящая из катализаторной коробки, электроподогревателя и трубчатого теплообменника катализаторная коробка выполнена из двух адиабатических радиальных полок одинаковой конструкции с соотношением полезных объемов катализатора $V_1:V_2=1:1,55$.

Каждая полка катализаторной коробки состоит из наружной и внутренней обечайки, в пространство между которыми засыпают катализатор. Наружная и внутренняя обечайки не связаны жестко между собой, что обеспечивает независимую деформацию их в результате температурных

расширений. Внутренняя обечайка и центральная труба герметизированы по отношению друг к другу с помощью сыпучего затвора для компенсации усадки и сальникового уплотнения, что также обеспечивает их независимую деформацию.

Работа колонны синтеза осуществляется следующим образом. Основной поток газа входит в колонну через верхнюю крышку, направляется по зазору между насадкой и корпусом колонны, охлаждая его, а затем попадает в межтрубное пространство теплообменника, где нагревается за счет тепла потока газа, выходящего из катализаторной коробки. Затем газ по центральной трубе поднимается в верхнюю часть колонны и попадает на первую полку, проходит ее радиально в направлении от периферии к центру, после чего поступает на вторую полку, которую так же, как и первую, проходит в направлении от периферии к центру. Далее конвертированный газ направляют в трубки теплообменника, где он отдаст тепло прямому потоку, после чего газ направляют в конденсационную систему. Тепловой режим в колонне регулируют с помощью холодных байпасов, вводимых на каждую полку.

Именно эта конструкция реакторов наиболее полно подходит для использования в крупнотоннажных агрегатах синтеза аммиака. Низкое гидравлическое сопротивление, возможность увеличения объема циркулирующего газа, повышенная производительность реакторов делает аппараты с радиальным вводом газа наиболее технологически привлекательными [11].

1.3. Опыт реконструкции и модернизации аммиачных агрегатов России

На сегодняшний день в российском азотно-туковом производстве сформированы четыре интегрированные группы, которые обеспечивают выпуск аммиака: ОАО МХК «ЕвроХим», ОАО «ОХК «УРАЛХИМ», ОАО

«Акрон», ОАО «ФосАгро», а также аммиачные агрегаты ОАО «Тольяттиазот», ОАО «Минудобрения» (г. Россошь), ОАО «Куйбышевазот», ОАО «Щекиноазот» и ОАО «Газпром нефтехим Салават».

Холдинг «Уралхим» располагает аммиачными мощностями в 2,8 млн т/год в составе производственных активов предприятий: филиал «Азот» (г. Березники, Пермский край), ОАО «Минеральные удобрения» (г. Пермь), ОАО «Завод минеральных удобрений Кирово-Чепецкого химического комбината» (Кировская область), ОАО «Воскресенские минеральные удобрения», (Московская область). В ОАО «Завод минеральных удобрений Кирово-Чепецкого химического комбината» создана многоступенчатая система очистки с использованием новейших отечественных и зарубежных технологий. Эта схема предполагает внедрение локальной очистки сокового пара и паровоздушной смеси в местах их образования (нейтрализаторы, выпарной аппарат), модернизацию промывных тарелок в существующем промывном скруббере и монтаж фильтров тонкой финишной очистки на основе ультратонких волокон, позволяющей улавливать аэрозольные частицы размером до 1 микрона. Проектная документация разработана ОАО «ГИАП» совместно с конструкторами завода, импортное газоочистное оборудование «Vescoflex».

В ОАО «Азот» (г. Березники) увеличены мощности аммиачного агрегата с 1350 до 1650 т/сутки и снижен расход газа с 1300 до 1200 м³/т на тонну продукции. В ходе технического перевооружения заменена турбина компрессора синтеза газа, модернизация отпарной колонны, реконструирована печь риформинга. Кроме того, увеличены мощности компрессора воздуха, стадии очистки переведены на метилдиэтаноламин. Такое решение позволило снизить коррозию аппаратуры, исключить смолоотложение, сократить удельный расход тепла на стадии очистки. Запланирована модернизация автоматической системы управления технологическим процессом. Внедрена современная технология очистки

конденсата, образующегося в процессе производства аммиака. Установка в отпарной колонне эффективной насадки швейцарской компании «SulzerChemtech», позволит максимально очищать аммиак от образующихся в процессе производства примесей.

ОАО «Минеральные удобрения» (г. Пермь) в 2011 г. реализован проект «Техническое перевооружение установки синтез-газа на агрегате аммиака». Увеличено количество получаемого производственного аммиака за счет более полной конденсации аммиака из «танковых газов» синтеза и использования сбросных газов после синтеза аммиака в качестве дополнительного сырья для агрегата.

Холдинг «ФосАгро», по получению подтверждения «Газпром» о технической возможности поставки дополнительного объема газа из проектируемого газохимического комплекса, планирует проектировать третий аммиачный агрегат на ОАО «ФосАгро-Череповец» (объединенное предприятие на основе слияния «Череповецкого «Азота» и «Аммофоса»). Для увеличения аммиачного производства «ФосАгро» готов участвовать в части этого проекта, связанной с первичным газоразделением – отделением тяжелых фракций газа от легких. Это будет один из самых современных в России аммиачных агрегатов, мощностью 2200 т/сутки. Завершение строительства планируется к концу 2015 г. Объем инвестиций – \$600 млн.

ОАО «Череповецкий Азот» располагает двумя агрегатами аммиака (АМ-76, 1150 тыс. т/г. и ТЕС – 1550-1600 т/сутки при проектной мощности 1360 т). Доля выпускаемого аммиака, в общем объеме произведенного аммиака по России в последние годы составляет 7,8-8,5 %. В 2011 г. проведены капремонты обеих агрегатов с поставками оборудования из Чехии, Японии, России. В 2012 г. на череповецкой площадке «ФосАгро» планируется закладка нового производства карбамида (500 тыс. т/г.) и новой газотурбинной электростанции (32,8 МВт). В качестве технологического сырья здесь будет использоваться диоксид углерода одного из действующих

производств аммиака. Это должно позволить повысить степень использования природного газа для производства товарной продукции и, практически, полностью использовать диоксид углерода от производства аммиака, сократив его выброс, как парникового газа, в атмосферу[28].

Модернизация мощностей по производству аммиака 2011 г. позволила сократить потребление газа, уменьшив таким образом производственные затраты на тонну продукта. Цена газа в 2011 г. выросла до 3015 руб/1000 м³ или \$2,85/mmBtu (+15 % к уровню 2010 г.).

ОАО «МХК «Еврохим» в производстве аммиака задействует «Новомосковский Азот» (1,67 млн т/г.) и «Невинномысский Азот» (1,16 млн т/г.). «ЕвроХим» приобрел 100 % долей ООО «Севернефть-Уренгой» (\$403 млн). Совокупная годовая производственная мощность активов составляет приблизительно 1,1 млрд м³ природного газа (~25 % от годовой потребности) и 220 тыс. т газового конденсата (суммарный объем подтвержденных и предполагаемых запасов 50 млрд м³). Со временем такое приобретение увеличит эффективность производства аммиака и оптимизирует структуру себестоимости, предоставив экономию до \$70-80/1000 м³ (по отношению к 2011 г.). Средняя цена за газ для «Новомосковского Азота» и «Невинномысского Азота» за 2011 г. составила 3179 руб. и 3330 руб. за 1000 м³, соответственно (\$3,37 и \$3,53 за млн БТЕ) против 2753 руб и 2920 руб за 1000 м³ газа (~\$2,80 США и \$2,97 США за млн БТЕ) в 2010 г.

После внедрения в 2011 г. ОАО «Новомосковский Азот» технологии по низкотемпературной (селективной) очистке газов, сокращены выбросы окиси углерода в атмосферу на 37,5 %, затраты природного газа – на 40 м³/т, охлаждающей воды – на 240-300 м³/ч, увеличена выработка продукции на 1 т/ч.

"ЕвроХим" планирует построить на базе ОАО «Невинномысский Азот» азотный комплекс стоимостью \$1 млрд. Мощность нового азотного производства составит 700 тыс. т/г. аммиака. Предполагается, что

выпущенный на новом азотном предприятии аммиак будет использоваться в производстве комплексных удобрений на ООО «ЕвроХим-Белореченскиеминудобрения». (Краснодарский край). В 2011 г. «Невинномысский Азот» завершил техперевооружение агрегата по производству слабой азотной кислоты (УКЛ-7) стоимостью 118 млн руб.

На Кемеровском ОАО «Азот» (входящем в состав холдинга ОАО «СДС Азот») активно реализуются инвестиционные проекты, направленные на модернизацию технологий и оборудования аммиачного производства. В 2011 г. увеличена производительность агрегата до 1750 т/сутки, снижено удельное энергопотребление на 10 % благодаря использованию технических решений фирмы «HaldorTopsoe». Также осуществлено техническое перевооружение азотнокислотных установок АК-72/2 и аммиачной селитры АС-72/2. Повысились эксплуатационная надежность и производительность агрегатов, стабильность технологического режима. Снижился расход природного газа, подаваемого на сжигание в подогреватель выхлопного газа на агрегате АК-72/2.

Группа «Акрон» располагает аммиачными агрегатами на ОАО «Акрон» (г. Великий Новгород) и ОАО «Дорогобуж», мощностью 1,7 млн т/г.

В 2011 г. в ОАО «Акрон» на аммиачном агрегате №2 осуществлен капремонт стоимостью более 18 млн евро. Ключевые работы – замена труб печи первичногориформинга. Процесс сборки отслеживался японскими специалистами из компании «ValtecTrade». Предполагаемый срок службы этих труб – 20 лет. Смонтирована установка выделения горючих газов из CO₂ по проекту фирмы «INS». Углекислый газ с пониженным содержанием горючих газов выдается в цех карбамида. Заменены секции вакуум-вытяжки и теплообменника. Оборудование итальянской фирмы «OLMI». Модернизирована турбина компрессора синтез-газа с заменой системы регулирования по аналогии с агрегатом аммиака №3. Турбина изготовлена и смонтирована компанией «AlstomPower» по проекту фирмы «UTE». Система

регулирования оборотов турбины произведена немецкой компанией «VOITH». Помимо этого на компрессоре синтез-газа установлены новые системы вибромониторинга «Bently Nevada-3500» для защиты оборудования и система сбора данных «System-1» для отслеживания и анализа состояния динамического оборудования. Проведение масштабных мероприятий позволило обеспечить работу агрегата по трехгодичному межремонтному циклу, увеличить среднесуточную выработку и снизить расход природного газа. С японскими специалистами подписан документ о внедрении передовой технологии в рамках программы модернизации цеха аммиака и управления крупнотоннажным производством. В 2012 г. предстоит внедрить РСУ на основных стадиях производства. Основные задачи АСУТП – это безопасное ведение технологического процесса, оптимизация управления, обеспечение устойчивого регулирования, взаимодействие с подсистемой верхнего и нижнего уровней, сбор и накопление данных[21].

На август-сентябрь 2012 г. в ОАО «Акрон» запланирован ремонт агрегата аммиака №3, оценочной затратностью в 650 млн руб. Предстоит реконструкция компрессора синтез-газа по проекту фирмы «Дрессер-Ренд» с внедрением современной системы масляных уплотнений, установка нового ротора КВД компрессора технологического воздуха, замена отработавших нормативный ресурс котлов-утилизаторов отделения конверсии.

Продолжится замена морально и физически устаревших систем управления паровыми турбинами компрессоров на современные электронные регуляторы фирмы «Войт». Для повышения эффективности управления технологическим процессом будет проведена модернизация системы управления на базе оборудования фирмы «Honeywell». Основные технологические компрессоры будут оснащены новейшими системами вибродиагностики, позволяющими осуществлять онлайн-мониторинг и выявлять проблемы на начальной стадии возникновения. Планируется очередная замена катализаторов отделения конверсии для решения проблемы

образования аминов. Учитывая положительный опыт работы агрегата аммиака №2 после проведенного ремонта, продолжится расширение системы межступенчатого охлаждения компрессора синтез-газа и аммиачно-холодильной установки. Для повышения качества диок-сида углерода, поставляемого в цех карбамида, будет внедрена установка выделения горючих газов фирмы «INS». Для поддержания оптимальной температуры производственного СО₂ начата работа по монтажу новой станции захлаживания. Весь этот комплекс мероприятий продолжит начатую еще в 2009 г. модернизацию агрегата аммиака №3, одна из главных целей которой – достижение стабильной суточной выработки на уровне 1700 т/сутки. Сокращение расхода газа на существующих мощностях до 1088 м³/т в 2011 г.

С использованием имеющегося оборудования и инфраструктуры на 2015 г. планируется строительство и ввод в эксплуатацию аммиака-4 мощностью 2060 т/сутки (700 тыс. т/г.), инвестиционной стоимостью – \$400 млн. Общее энергопотребление 7,3 Гкал/т, удельная норма расхода газа ~900 м³/т. Генпроектировщик ООО «Новгородский ГИАП» и ООО «УК АЛВИГО». Исполнитель базового проекта – «HaldorTopsoe».

В цехе аммиака ОАО «Дорогобуж» построена дополнительная вакуум-вытяжка для компрессора аммиака, охлаждающая увеличенное количество выхлопного пара турбины с переводом его в конденсат под разрежением до 540 мм рт. ст. Во время капремонта 2010 г. производственная мощность агрегата аммиака была увеличена с 1580 до 1670 т/сутки. Соответственно возросла нагрузка на аммиачный компрессор, предназначенный для конденсации и захлаживания аммиака при давлении 18-20 кг/см². Полученный жидкий кондиционный аммиак откачивается аммиачными насосами в изотермическое хранилище. В газообразной фазе выдается в производства аммиачной селитры и слабой азотной кислоты. На 80 % использовано итальянское оборудование: 12 теплообменных секций, каждая весом более 6 т, вентиляторы, инжекторы, сборник конденсата. Управление

процессом ведется с ЦПУ через контроллер фирмы «Yokogawa». Уровень в сборнике конденсата поддерживается в автоматическом режиме, тем самым обеспечивая разрежение вакуума. Оборудование для модернизации (паровая турбина) за исключением силового корпуса изготовлено и доставлено «MitsubishiCorp.» (стоимость свыше 2 млн евро). Модернизация агрегата позволит обеспечить надежность работы на протяжении как минимум 20 лет – именно столько составляет нормативный срок эксплуатации оборудования.

В цехе аммиака» внедрена новейшая разработка – метод гомогенной очистки дымовых газов, образующихся в печи первичного риформинга. В середине 80-х годов Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина разработал метод снижения содержания оксидов азота в дымовых газах после печи первичного риформинга. Гомогенная система очистки была внедрена во всех цехах аммиака на постсоветском пространстве в период с 1985 по 1990 годы. В связи с техническим развитием агрегата аммиака и увеличением его мощности эффективность работы гомогенной очистки снизилась и возникла необходимость в ее модернизации. В 2010 г. во время капремонта были сделаны все необходимые врезки в трубопроводы по пару и аммиаку, выполнен монтаж 12 форсунок оригинальной конструкции, изготовленных в ремонтно-механическом цехе, в тоннели печи первичного риформинга. В круглосуточном режиме работают сразу две установки гомогенной очистки. Об эффективности нового метода говорят показатели о снижении содержания оксидов азота в дымовых газах.

С увеличением мощности агрегата аммиака все производственные и бытовые помещения в цехе аммиака с марта 2011 г. переведены на систему собственного теплоснабжения. Технология такова: после отпарной колонны выдается конденсат с температурой 850 °С, который ранее утилизировался. С вводом в эксплуатацию смонтированного 800-метрового трубопровода диаметром 150 мм и дополнительного теплообменника, отпарной конденсат обогревает цех, охлаждается и снова возвращается на технологическую нить.

В результате выработка аммиака на агрегате №3 в 2011 г. увеличилась до 578,4 тыс. т, а на агрегате №2 после капремонта удалось достичь максимального уровня суточной выработки аммиака – 1710 т. Высоких показателей работы удалось достичь благодаря модернизации паровой турбины компрессора синтез-газа, замене реакционных труб печи первичного риформинга, подогревателей питательной воды отделения синтеза в комплексе с трубопроводной обвязкой, установке новых котлов-утилизаторов первой ступени в отделении конверсии, а также дополнительных аппаратов воздушного охлаждения цикла синтеза и конденсаторов газообразного аммиака испарительного типа. Сокращение расхода газа в результате поэтапной модернизации – до 1130 м³/т в 2011 г.

Основная цель капремонта в цехе аммиака на 2012 г. – вернуться к достигнутой ранее производительности 1670 т/сутки. Одно из перспективных мероприятий – разработка проекта турбогенераторной станции для котельного цеха, с помощью которой возможно будет преобразовывать тепловую энергию в электрическую. Впервые в отделении риформинга заменится котел-утилизатор и установятся дополнительные змеевики ПГС, ПВС, теплообменник и нагреватель котловой воды. Самая сложная работа в отделении синтеза – замена теплообменника с участком трубопровода, работающего под давлением свыше 250 кг/см². В отделении компрессии – модернизация главной паровой турбины компрессора синтез-газа, установка сухих газовых уплотнений, системы электронного регулирования и оборудования вибродиагностики на компрессоре природного газа. Для оптимизации технологического процесса и энергосбережения перегрузятся два катализатора[56].

В ОАО «Дорогобуж» идет капитальный ремонт третьего агрегата отделения УКЛ цеха слабой азотной кислоты. Он усложнен внедрением АСУТП. Наиболее крупные мероприятия в период проведения капремонта – замена контактного аппарата Р-201, котла-утилизатора Г-420 и подогревателя

хвостовых газов. Кроме того, проводится ремонт турбокомпрессора газотурбины Т-202. Сделан монтаж регулирующих и отсечных клапанов на трубопроводах газообразного аммиака и природного газа, установлены приборы первичных преобразователей, датчиков давления.

Установление мембранной установки на аммиачном производстве газохимического завода компании ОАО «Газпром нефтехим Салават» позволит выделять водород из танковых продувочных газов и получать аммиак из сорбционных газов. В технологический процесс возвращается до 6000 м³/ч водорода и дополнительно увеличена выработка аммиака на 2-2,9 т/час. Устойчивость мембраны по отношению к примесям (высшие углеводороды и сероводород) очень высока. Проект по строительству мембранной установки ОАО «Газпром нефтехим Салават» реализуется с 2007 г. Инвестиционная стоимость проекта – 174 млн рублей. Состоялся пробный пробег мембранной установки.

В настоящее время ОАО «Газпром нефтехим Салават» завершил работу над монтажом узла очистки углекислоты от горючих газов на производстве аммиака (агрегат АМ-76). Увеличение выработки «чистой» фракции углекислоты на 8200 м³/час позволит увеличить выработку приллированного карбамида до 1000 т/сутки в цехе №50 и до 1400 т/сутки в цехе №24.

ОАО «Тольяттиазот» – предприятие, способное производить ежегодно около 3-х млн т аммиака на семи крупнотоннажных агрегатах. С целью использования продувочных газов с узла синтеза агрегатов аммиака, ранее сбрасываемых на факел, смонтированы две установки по выделению водорода на оборудовании ф «Монсанто», на агрегате «Кемико» 2А внедрена установка разделения углекислого газа, используемого в производстве карбамида, на «чистую» и «грязную» фракции. С внедрением подачи на предприятие газа высокого давления исключены из технологической схемы

производства аммиака компрессоры природного газа (в количестве 7 шт.), приводом, которых являются паровые турбины.

Перевод агрегатов аммиака на газ высокого давления позволил сократить потребление природного газа примерно на 70 млн м³/г, потребление воды на 2860 м³/сутки, выбросы окислов азота на 155 т/г, окислов углерода на 900 т/г. Для обеспечения стабильной работы производства, надежности, снижения норм расхода природного газа, увеличения производительности компрессорного оборудования в 2012 г. планируется внедрение новых, прогрессивных катализаторов и сорбентов на агрегатах аммиака, увеличение производительности компрессора технологического воздуха на 15 % на агрегате аммиака №7 и повышение его производительности до 1600 т/сутки.

Ремонт печей риформинга на 3-х агрегатах «Кемико» с переводом их на однорядное расположение реакционных труб, позволит сократить выбросы окислов азота в атмосферу примерно на 250 т/г, окиси углерода на 460 т/г. Углекислый газ, являющийся отходом производства с агрегата аммиака 7,5,6, по своему составу соответствует техническим требованиям и не требует дополнительной очистки в производстве карбамида на 2-х агрегатах.

ОАО «Минудобрения» (г. Россошь) располагает 2-мя аммиачными агрегатами. В 2011г. для цеха Аммиак-1 изготовлен подогреватель питательной воды синтез-газа для замены эксплуатируемого с 1981 г. Разрешенная температура стенки входной камеры не соответствует рабочей температуре газа после реконструированной колонны синтеза. Осуществлена замена катализатора НТК. Для гарантированного качества аммиака, по содержанию масла (не более 2,0 мг/л) в 2012 г. должны быть внедрены сухие, газовые уплотнения в схеме аммиачного компрессора, что позволит гарантировать содержание масла на уровне не более 1,0 мг/л. Стоимость указанного мероприятия 600 тыс. рублей.

В цехе Аммиак-2 исключен существующий огневой подогреватель природного газа, смонтирован змеевик для нагрева природного газа в блоке технологической аппаратуры печи первичного риформинга. В результате исключен источник загрязнения атмосферы окислами азота (NOx) – 229,6 т/г., аммиака – 61,76 т/г., окиси углерода – 370,76 т/г. Реконструирована колонна синтеза аммиака, с переводом насадки катализатора с аксиального на радиальный ход синтез-газа. Указанное мероприятие позволило:

- увеличить производительность колонны синтеза аммиака до 1700 т/сутки;
- экономить энергии 0,24 Гкал/т NH₃ или 26,7 нм³/т NH₃ природного газа.

Для обеспечения надежности агрегата внедрена системы вибромониторинга «BentliNevada» на компрессоре природного газа; заменены смеситель в реакторе вторичного риформинга, гидравлические системы регулирования оборотов турбин. В 2012 г. будет внедрена система АСУТП.

В июне 2008 г. между ОАО «Минудобрения» и компанией «CorCarbonGroupApS» (Дания), заключено «Инвестиционное Соглашение по Проекту Совместного Осуществления» по снижению выбросов закиси азота при производстве азотной кислоты в 2008-2012 гг. Снижение выбросов закиси азота достигнуто после установки дополнительного катализатора производства компании «БАСФ» на имеющемся оборудовании агрегата азотной кислоты. Одновременно внедрена автоматическая система производственно-аналитического контроля содержания закиси азота в промышленных выбросах. Снижение выбросов закиси азота составляло на 15.11.2011 г. 1,892 млн в эквиваленте CO₂.

Проектные мощности ОАО «КуйбышевАзот» по аммиаку – 640,0 тыс. т/г. Завершены работы по переводу технологической схемы на использование газа высокого давления. Крупнотоннажный агрегат аммиака выведен на

суточную выработку 1800 т продукта (по отношению к 2000 г. прирост производства составил 22 %). При росте выработки продукции за период 2000-2011 гг. в сопоставимых ценах в 1,9 раза потребление ресурсов увеличилось на гораздо меньшее значение – электроэнергии на 25 %, тепловой энергии на 19 %. В 2011 г. потребление предприятием природного газа увеличилось на 11 % при росте выработки аммиака на 24,7 %. Такой результат достигнут за счет реконструкции агрегата аммиака и вывода его на оптимальный технологический режим, что позволило сократить нормы расхода газа на 6 %. Нормы расхода природного газа на производство аммиака доведены до уровня лучших российских показателей для агрегатов аммиака подобного типа (в 2011 г. – 1125 м³/т). Политика ресурсосбережения позволила снизить затраты электроэнергии и теплоэнергии на рубль товарной продукции по сравнению с 2000 г. на 33 % и 37 %, соответственно. Сокращение норм расхода электроэнергии на тонну аммиака за этот период составляет 22,7 % (в 2011 г. фактические расходы на тонну аммиака составили 107,4 кВтч/т).

В 2010 г. на предприятии реконструирована система подогрева газовой смеси и отдувочной колонны в цехах аммиака и азотной кислоты.

ОАО «КуйбышевАзот» реализует проекты в рамках международного Киотского протокола. На совместном с ООО «Химтэко» предприятии было запущено производство жидкой углекислоты с использованием технологии и оборудования нового поколения от известной европейской фирмы «UnionEngineering». «КуйбышевАзот» участвует в инвестиционном проекте по снижению выбросов парниковых газов (закиси азота, выделяемой при производстве азотной кислоты) совместно с компанией «RussianCarbonFundApS». Ожидается, что уменьшение выбросов после завершения всех работ составит около 600 тыс. т/г. или до 75 % от их общего количества. В 2011 г. объем выбросов парниковых газов сокращен на 213,6 тыс. т.

Итак, модернизация аммиачных производств России при ограниченных капиталозатратах направлена не только на реконструкцию устаревших действующих агрегатов с существенным снижением удельных затрат природного газа и увеличением мощности, но и на повышение эффективности технологий разделения и глубокой очистки газов, оптимизацию процесса и качества выпускаемого аммиака для дальнейшего технологического передела[21].

1.3 Метанол его свойства, технологии синтеза и применение

Метанол (метиловый спирт) CH_3OH -бесцветная, прозрачная, горючая, легковоспламеняющаяся жидкость, обладает очень слабым алкогольным запахом. Температура самовоспламенения чистого метанола $464^{\circ}C$, температура вспышки $8^{\circ}C$, плотность 263 ккал/кг.

Метанол долгое время служил топливом для хозяйственных нужд и являлся одним из первых видов горючего для двигателей внутреннего сгорания. И если в середине 1920-х годов мировой расход метанола составлял немногим более 100 тыс. Т/год, то в настоящее время он составляет более 20 млн. Т/год, занимая четвертое место среди основных продуктов многотоннажной химии. До конца 1970-х годов метанол почти полностью использовался в качестве химического сырья, но с тех пор область его применения все больше и больше расширяется. В настоящее время направления его использования в качестве сырья можно подразделить на традиционные, как, например, получение формальдегида (49,2%), растворителей (9,5%), галогенпроизводных органических соединений (6,8%), метиламинов (5,2%), метилметакрилата (4,9%), диметилтерефталата (4,9%) и пр. – 15,2% от всего производимого метанола. К ним в первую очередь относятся производство уксусной кислоты карбонилированием метанола (4,4%) и производство протеина (0,1%) . Из других разработок на основе

метанола можно отметить производство этиленгликоля, винилацетата, уксусного ангидрида и низших олефинов.

До промышленного освоения каталитического способа метанол получали в основном сухой перегонкой древесины. «Лесохимический метиловый спирт» загрязнен ацетоном и другими трудноотделимыми примесями. В настоящее время этот метод получения метанола практически не имеет промышленного значения. По причинам технического и главным образом экономического характера промышленное развитие получил метод синтеза метанола из оксидов углерода и водорода.

В 1913 г. был разработан синтетический способ получения метанола из оксидов углерода и водорода на цинк-хромовом катализаторе при давлении 25—35 МПа и температурах 320-380°С. Позднее, в 1923 г. этот процесс был осуществлен в Германии в промышленном масштабе. Благодаря ряду экономических и технических преимуществ метод получил быстрое повсеместное распространение. К настоящему времени увеличились масштабы производства, изменилась структура сырьевой базы, резко расширился круг потребителей метанола.

В 60-х годах в Англии был разработан и освоен промышленностью синтез метанола под давлением около 5 МПа на медьсодержащем низкотемпературном катализаторе. Это подняло производство метанола на новую техническую ступень, упростило аппаратное оформление стадии синтеза, улучшило качество метанола-сырца и экономические показатели процесса. В 70-е годы в связи с разработкой крупных одноагрегатных производств метанола мощностью до 400-750 тыс. тонн в год давление синтеза при использовании медьсодержащих катализаторов было поднято до 8-10 МПа. В настоящее время практически все вновь создаваемые производства метанола основаны на синтезе его из оксидов углерода и водорода в присутствии низкотемпературных катализаторов под давлением 5-10 МПа.

Высокие темпы роста спроса на метанол, сохранившиеся по сей день, в 70-х гг., предопределили быстрое развитие промышленных методов его синтеза. Так увеличивалась единичная мощность агрегатов, практически повсеместно внедрены медно-цинковые катализаторы. Производительность однопоточных установок выросла к этому времени до 750000 тонн в год. Сейчас разработаны проекты однопоточных агрегатов производительностью свыше 1000000 тонн в год.

Наиболее рациональным с точки зрения технологии сырьем для синтеза метанола является природный газ и газы нефтедобычи, хотя метанол можно получать из различных твердых видов сырья. В связи с проявляющейся нехваткой сырья нефтяного происхождения и развивающимися исключительно емкими потребителями метанола в последние годы вновь получило развитие использование относительно дешевого твердого топлива, в том числе бурых углей, сланцев, древесины.

Наряду с традиционными потребителями метанол в последнее время используется и в новых перспективных направлениях. Это – производство уксусной кислоты, очистка сточных вод, высокооктановая добавка к моторным топливам, сырье для получения синтетического протеина, а также топливо для энергетических целей и т.д. Реализация последних трех направлений еще больше усилило темпы производства метанола. Использование метанола в этих направлениях обусловлено дефицитом природного сырья (природный газ, нефть), возможностью получения метанола из сырья неуглеводородного.

Значение метанола для промышленного производства крайне велико, а возможность синтеза его на крупнотоннажных агрегатах синтеза аммиака является перспективной задачей современной научной мысли [19].

Глава 2. Разработка технологии и расчет основных аппаратов совместного производства метанола и аммиака

2.1 Разработка и описание аппаратурно-технологической схемы производства

Принципиальная аппаратурно-технологическая схема производства, разрабатываемая в данной работе представлена на рисунке 1:

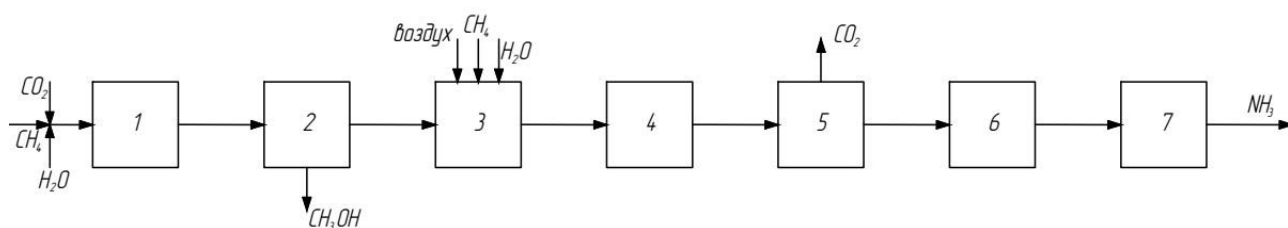


Рисунок 1 -Схема совместного производства аммиака и метанола

На вход технологической схемы поступает природный газ, проходящий последовательно через аппараты, расположенные в одну нитку с целью получения товарного метанола и аммиака. Укрупненно разрабатываемая технологическая схема состоит из:

- 1 – трубчатая печь первичногориформинга;
- 2 – блок синтеза метанола
- 3 – шахтная печь вторичногориформинга
- 3 – блок конверсии оксида углерода;
- 4 – блок МДЭА-очистки синтез-газа от диоксида углерода;
- 5 – блок синтеза метанола;
- 6 – метанатор;
- 7 – блок синтеза аммиака.

Начало технологической нитки соответствует технологии синтеза метанола, крупнотоннажного агрегата М-450 проекта фирмы Казале с измененной стадией синтеза, путем введения изотермического проточного реактора вместо адиабатического с рециклом. После блока синтеза метанола

проводится процесс синтеза аммиака, в общепринятом виде, проекта ГИАП АМ-72 начиная со стадии вторичного риформинга. Такая компоновка подразумевает высокую производительность по метанолюи возможность управления производительностью аммиака через режим работы шахтного реактора. Также шахтный реактор вторичного риформинга позволит перевести остаточные продукты синтеза метанола, содержащиеся в синтез-газе покидающем блок синтеза метанола, в компоненты пригодные для последующей переработки(водород, оксиды углерода). Также данная схема позволит использовать углекислый газ блока очистки в качестве сырья для первичного риформинга. Тем самым повысится степень переработки сырья и снизится количество выбросов в окружающую среду[38].

2.1.1. Гидросероочистка природного газа

Исходным сырьем для разрабатываемой технологии является природный газ с давлением не более 4,5 МПа (45,0 кгс/см²) и температурой 90-120°С.Соединения серы, присутствующие в природном газе в форме меркаптанов, сульфидов и сероводорода, являются ядами для катализаторов процессов пароуглекислотной конверсии метана и синтеза метанола. Удаление серы достигается путем каталитического гидрирования сернистых соединений до сероводорода на алюмо-кобальт- молибденовом катализаторе HSD с последующим поглощением сероводорода оксидом цинка

Природный газ после парового подогревателя смешивается с водородосодержащим газом из стадии синтеза метанола или азот-водородной смесью со стадии синтеза аммиака.

Природный газ смешанный с водородом подогревается до температуры 380 - 420°С смесь поступает в реактор гидросероочистки. Реактор двух полочный.На полках расположен катализатор. На первой алюмокобальтмолибденовый катализатор гидрирования сернистых

соединений и поглотительсостоящий из оксида цинка, т.е. процессы объединены в объеме одного аппарата. Соотношение объемов 1:2.

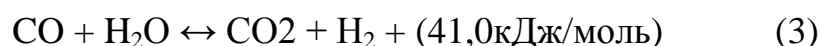
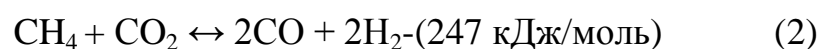
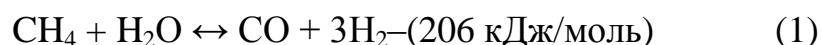
Очищенный газ из реактора с температурой 380-420°C и давлением до 3,4 МПа, имеет остаточное содержание сернистых соединений не более 0,2 ppm (вес.) далее подается на стадию первичного риформинга.

2.1.2 Получение синтез-газа

Подготовленный газ смешивается с паром среднего давления и с диоксидом углерода.

Парогазовая смесь нагревается в конвективной секции печи до 530 - 590°C и поступает в зону катализа (каталитические трубы), где осуществляется пароуглекислотная конверсия смеси до синтез-газа, при температуре до 950°C и давлении до 2,0 МПа и соотношении пар/углерод (2,6 – 2,8):1.

Реактор представляет из себя печь с рядами реакционных труб расположенных в радиантной зоне и блоком теплоиспользующей аппаратуры конвективной зоны. Для обогрева реакционных труб в свод печи встроены инжекционные газовые горелки, в которых сжигается топливный газ. В реакционных трубах на никелевом катализаторе происходят следующие реакции:



Тепло конвертированного и топочного газа рекуперировать в теплообменной аппаратуре и котлах-утилизаторах.

Дымовые газы после БТА дымососом F-1701 с температурой 150 – 250°C выбрасывается на дымовую трубу H-1704. Конвертированный газ сначала поступает в котлы-утилизаторы, где он охлаждается до 300 - 350°C,

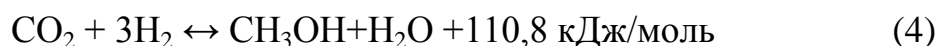
при этом производится пар высокого давления, используемый для привода динамического оборудования

Затем синтез-газ с температурой 160-320°C направляется в отделение ректификации для обогрева кубовых кипятильников ректификационных колонн. Конденсат процесса отделяется от синтез-газа в сепараторах. Далее конвертированный газ, пройдя подогреватель деминерализованной воды, воздушный холодильник и сепаратор с температурой 30°C и давлением до 2 МПа поступает на всас компрессора синтез-газа[52].

2.1.3 Синтез метанола

Сжатый синтез-газ с температурой до 70°C и давлением до 10 МПа поступает на стадию синтеза метанола в систему реактора изотермического синтеза метанола.

Образование метанола протекает по обратимой экзотермической реакции:



Повышенная температура негативно влияет на производительность стадии синтеза. При температурах свыше 300°C возрастает скорость реакции метанирования. Что приводит к дополнительному разогреву реактора и еще более повышает температуру. При пониженных температурах равновесие реакции смещается в сторону образования продуктов, но активность применяемых катализаторов невысока. Оптимальной температурой для проведения реакции находится в диапазоне от 220 до 260°C.

Повышение давления в контуре синтеза благоприятно влияет на производительность реактора, но сопряжено с капитальными затратами на компрессорное оборудование и повышенными энергозатратами процесса. Оптимальное давление для синтеза метанола находится в диапазоне от 5 до 15 МПа. И выбирается исходя из используемой технологии и источников энергоресурсов.

Объемная скорость определяется давлением в системе, активностью катализатора и соотношением компонентов синтез-газа. Объемная скорость может быть увеличена если используется высокоактивный катализатор. Увеличение объемной скорости газовой смеси увеличивает производительность реактора, улучшает теплосъем, но ведет к повышению энергозатрат на процесс.

Синтез метанола происходит в горизонтальном реакторе при температуре 220 - 240°C и давлении 10 МПа на медно-цинковом катализаторе. Реактор представляет из себя кожухотрубчатый теплообменник трубки которого заполнены катализатором а в межтрубном пространстве циркулирует теплоноситель. В реакторе поддерживается изотермический режим за счет кипения теплоносителя в межтрубном пространстве.

Реакционные газы из реактора синтеза метанола, поступают в теплообменник, где они охлаждается до 100-150°C.

Далее парогазовая смесь направляется в теплообменное оборудование для дальнейшего охлаждения и конденсации продуктов. Метанол-сырец в смесь с водой и продуктами побочных реакций отделяется от непрореагировавшего синтез-газа в сепараторах. Синтез газа направляется на следующую стадию переработки- вторичный риформинг.

Метанол-сырец из сепаратора по уровню дросселируется в сепаратор метанола-сырца. Газовая фаза из сепаратора направляется с температурой 40 °C и давлением не более 0,3 МПа на сжигание в печи первичного риформинга, жидкий метанол-сырец поступает в сборник метанола-сырца. Далее метанол-сырец с температурой 50°C перекачивается из сборника насосом на питание колонны отгонки легких фракций. В блоке ректификация происходит выделение товарного метанола ректификата[14].

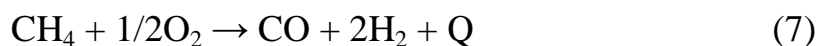
2.1.4 Стадия вторичного риформинга

Стадия вторичного риформинга включается в технологическую схему для снижения до минимума остаточного метана в синтез-газе, перевода органических веществ, оставшихся в газе со стадии синтеза метанола в окислы углерода и водород и управления составом азот-водородной смеси стадии синтеза аммиака.

Реактор вторичного риформинга шахтного типа. Представляет из себя колонну в верхней части которой находится смеситель газовых потоков, а в нижней его части расположена полка заполненная никелевым катализатором.

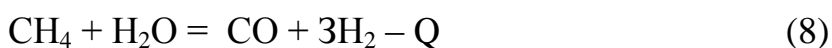
Воздух необходимый для проведения процесса нагнетается компрессором. Возможно введение дополнительного количества пара и углекислого газа через смеситель.

В верхней части реактора происходят реакции горения метана и водорода, а также частичное окисление метана и оксида углерода по следующим реакциям:



Тепло реакции идет на разогрев смеси, режим работы реактора адиабатический.

Процесс каталитической конверсии метана пртекает по следующим уравнениям



Суммарный тепловой эффект реакций отрицательный. В процессе используется физическое тепло газовой смеси. Реакция протекает на никелевом катализаторе. Состав катализатора не одинаков. В верхней части полки располагает слой повышенной термической стабильности, но низкой производительности. Ниже находятся слои повышенной активности.

Остаточное содержание метана в сухом конвертированном газе после стадии вторичного риформинга составляет не более 0,3 % об.

Парогазовая смесь, выходящая из реактора, поступает в теплообменное оборудование для выработки пара. Оборудование футеровано огнеупорным материалом и снабжено водяными рубашками для предотвращения негативного термического воздействия на конструкционные материалы. Утилизацией тепла осуществляется в несколько стадий. Охлажденный газ подается на блок конверсии оксида углерода[31].

2.1.5 Блок конверсии оксида углерода

Конверсия CO происходит по двухступенчатой схеме:

1. Среднетемпературная конверсия
2. Низкотемпературная конверсия

Синтез газ поступает в реактор первой ступени, где на железоалюмохромовом катализаторе происходит окисление окиси углерода водяным паром до диоксида по реакции:



Процесс проходит при температуре 450°C и давлении до 3, 5 МПа. Тепловой эффект реакции положительный. То есть в процессе газовый поток нагревается. Тепло реакции используется для получения пара в котлах утилизаторах. При помощи теплообменного оборудования можно регулировать температуру газового потока. Остаточное содержание CO составляет не более 3% об. Реактор конверсии представляет собой колонный аппарат, снабженный полками заполненными катализатором. Для дальнейшего снижения содержания окиси углерода предусмотрена 2 ступень конверсии.

Охлажденный синтез-газ от котлов-утилизаторов с температурой до 240°C поступает в реактор 2 ступени конверсии CO. Реактор также представляет из себя колонный аппарат снабженный катализаторными полками. Режим работы

адиабатический. Реакции протекает по приведенному выше уравнению. Температура процесса не превышает 280°C. В качестве катализатора используется медно-цинк-алюминиевая композиция. Остаточная концентрация окиси углерода не превышает 0,6% об. Остаточное содержание не должно выходить из становленных значений так как является во много определяющим для дальнейшего использования синтез-газа в качестве сырья для синтеза аммиака. Окислы углерода – контактный яд для катализатора синтеза аммиака

Температура синтез-газа после стадии конверсии CO не превышает 270°C. Давление газа до 3МПа. Конвертированный газ направляется на стадию очистки от CO₂[3].

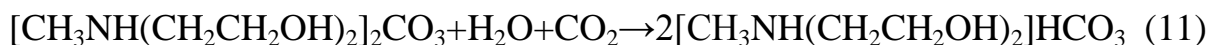
2.1.6 Блок МДЭА-очистки

Очистка синтез-газа от диоксида углерода производится в абсорбере. В качестве абсорбента используется метилдиэтанолламин. Процесс абсорбции происходит в две стадии.

На первой стадии образуется главным образом карбонат метилдиэтанолламиния по следующей реакции



На второй стадии происходит дальнейшее связывание диоксида углерода по следующему уравнению:



Реакции обратимы. Стадия абсорбции протекает при пониженных температурах и повышенном давлении. Эти условия благоприятны для поглощения CO₂. Повышение температуры и понижение давления приводят к разрушению соединений полученных при хемосорбции. Этот эффект используется при десорбции. Метилдиэтанолламин регенерируется и поступает в абсорбера для поглощения. CO₂выделяющийся на стадии десорбции может быть использован в технологическом процессе.

Абсорбер представляет собой тарельчатую колонну. Конвертированный газ подается в нижнюю часть абсорбера. Верхняя часть колонны орошается бедным раствором МДЭА, в среднюю часть подается полубедный раствор.

Регенератор также работает по двухпоточному принципу. В результате десорбции получается бедный раствор МДЭА, полубедный раствор МДЭА, и две фракции углекислого газа. Так называемая чистая фракция составляет большую часть получаемого CO_2 и содержит незначительные среды горючих веществ. Спектр ее применения достаточно широк. Так она может использоваться в рамках проектируемой технологии на стадии первичного и вторичного риформинга, а также может быть направлена на производство карбамида, сжижение, производство углекислоты и т.д. «Грязная» фракция содержит до 5% горючих веществ, она тоже может использоваться в рамках разрабатываемой технологии, но альтернативного пути использования у нее нет. Также ее излишки могут быть сброшены в атмосферу.

Конвертированный газ направляется на стадию метанирования для дальнейшей переработки. Раствор МДЭА циркулирует в системе очистки, проходя стадии абсорбции и регенерации. CO_2 выводится из цикла [7].

2.1.7 Метанирование

Для использования конвертированного газа после стадии очистки от CO_2 необходимо довести содержание окислов углерода в нем до как можно меньших величин. Для этой цели в технологию включается стадия метанирования. Основной аппарат – метанатор представляет собой шахтный реактор заполненный никелевым катализатором.

После стадии очистки синтез-газ содержит небольшие количества оксидов углерода до 0,5% CO и до 500 ppm CO_2 . Для снижения концентрации с таких значений необходимо использование каталитического процесса

тонкой очистки. В основу способа положена реакция метанирования:



В метанаторе технологический газ проходит через слой катализатора, на котором окислы углерода полностью восстанавливаются до метана. Реакция крайне экзотермична и приводит к разогреву газовой смеси. Максимальная температура на выходе из реактора не должна превышать 300°C.

Состав газ на выходе из метанатора непрерывно контролируется.

После отделения воды азот-водородная смесь направляется в отделение компрессии, на всас компрессора синтез-газа [51].

2.1.8 Краткое описание работы блока синтеза аммиака

Азот-водородная смесь сжимается в компрессоре синтез-газа до давления не более 24 МПа и направляется в нижнюю часть конденсационной колонны. В ней проходит дополнительная очистка от воды и оксидов углерода при помощи барботажа через слой жидкого аммиака. Далее свежий газ смешивается с циркуляционным.

Смешанный поток проходит через блок теплообменной аппаратуры и поступает в колонну синтеза аммиака.

Азотводородная смесь подается в нижнюю часть колонны синтеза проходит по кольцевому зазору между катализаторной корзиной и корпусом колонны. Далее поступает во встроенный теплообменник расположенный в верхней части колонны. Газ нагревается до температуры начала реакции 390° С и поступает на контактирование с катализатором первой полки.

Реактор содержит четыре катализаторных полки, на которых протекает реакция. Газовая смесь проходит все полки последовательно. Давление при котором проходит процесс составляет 24-30 МПа, объемная скорость потока

18000 час⁻¹, температура на полках не превышает 520°C. Реакция экзотермична и описывается следующим уравнением:



Для регулирования технологического режима в реакторе существует система холодных байпасов для ввода холодного газа на катализаторные полки. Расход подаваемого холодного газа определяется автоматически. Пройдя все слои катализатора газовая смесь, содержащая аммиак в количестве до 18 % и температурой не более 530°C поднимается по центральной трубе реактора. Далее она проходит трубки внутреннего теплообменника, где остывает. Тепло потока используется для рекуперации и получения пара высокого давления. Далее аммиаксодержащий газовый поток направляется в блок захлаживания, где из нее выделяется аммиак. Несконденсировавшиеся газы направляются на циркуляционную ступень компрессора синтез-газа, где сжимаются до рабочего давления контура синтеза и смешивается со свежей азот-водородной смесью и цикл повторяется [44].

2.2.1 Расчет материального баланса

В соответствии с описанной технологической схемой рассчитаем материальный баланс проектируемого производства. Принципиальная схема для расчета показана на рисунке 2:

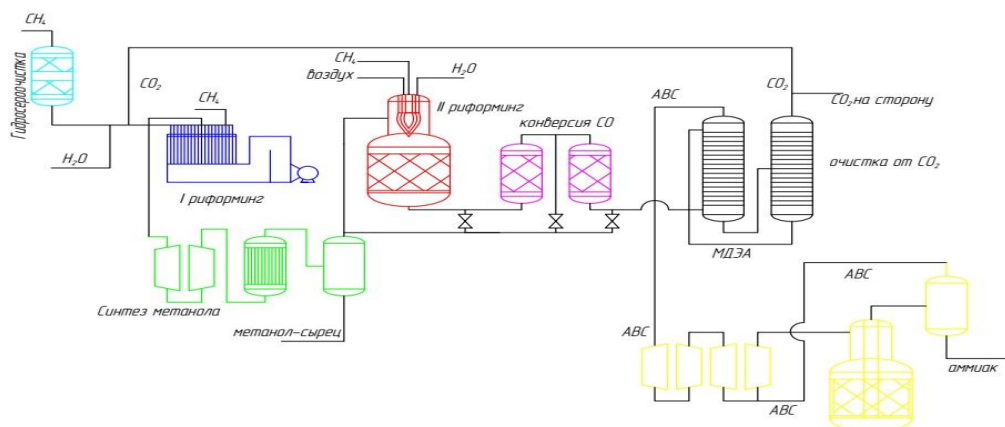


Рисунок 2 -Принципиальная схема проектируемого производства

Для расчета материального баланса используем программные комплексы компании «Технософт» - «Технолог», «Физхим». В соответствии с технологическим регламентом производства метанола на стадию риформинга в качестве сырья поступает природный газ в размере – 28600 кг/ч, пар давления 40 кгс/см^2 – 84000кг/ч, углекислый газ – 14400 кг/ч. Смесь газов проходит стадию очистки от серосодержащих соединений. Нагревается и направляется в реактор первичногориформинга. Параметры синтез-газа на выходе из стадии риформинга приведены в таблице 1:

Таблица 1 - Параметры синтез-газа на выходе из Риформинга

Компонент	Характеристики				
	% мол	Расход (кмоль/ч)	Мол.масса	Расход (кг/ч)	% масс
CO ₂	6,39	615,5781	44	27085,44	21,36
CO	12,53	1206,972	28	33795,22	26,66
N ₂	0,21	20,38791	28	570,8615	0,45
H ₂ O	30,27	2916,175	18	52491,15	41,40
CH ₄	2,27	218,5919	16	3497,471	2,76
CH ₃ OH	0	0	32	0	0
H ₂	48,33	4656,624	2	9313,248	7,35
AR	0,01	0,79008	38	30,02303	0,02
Сумма		9635,119		126783,4	

Далее синтез-газ охлаждается до 220°C при помощи теплообменного оборудования, сжимается до 10 МПа в двухступенчатом компрессоре. Далее синтез-газ подается в изотермический реактор таблице 2:

Таблица 2 -Параметры синтез-газа на входе в реактор синтеза метанола

Компонент	Характеристики				
	% мол	Расход (кмоль/ч)	Молярная масса	Расход (кг/ч)	% масс
CO ₂	9,12	614,67	44,00	27045,38	36,21
CO	17,90	1206,90	28,00	33793,18	45,25
N ₂	0,30	20,39	28,00	570,83	0,76
H ₂ O	0,36	23,97	18,00	431,40	0,58
CH ₄	3,24	218,59	16,00	3497,49	4,68
CH ₃ OH	0,00	0,00	32,00	0,00	0,00
H ₂	69,07	4656,38	2,00	9312,76	12,47
AR	0,01	0,80	38,00	30,23	0,04
Сумма		6741,69		74681,26	

Поток синтез-газа проходит реактор. Температура газового потока повышается за счет тепла реакции. Часть тепла передается теплоносителю межтрубного пространства. Температура на выходе из реактора поддерживается не выше 240°C. Так как она является оптимальной для выбранного типа катализатора. Параметры потока приведены в таблице 3:

Таблица 3 -Параметры синтез-газа на выходе из реактора синтеза метанола

Компонент	Характеристики				
	% мол	Расход (кмоль/ч)	Молярная масса	Расход (кг/ч)	% масс
CO ₂	12,32	549,7768	44,00	24184,9	32,34
CO	2,94	131,0317	28,00	3668,56	4,91
N ₂	0,45	20,23411	28,00	566,565	0,76
H ₂ O	2,01	89,62009	18,00	1613,78	2,16

CH ₄	4,9	218,5281	16,00	3504,28	4,69
CH ₃ OH	25,59	1141,607	32,00	36563,1	48,89
H ₂	51,78	2310,009	2,00	4654,9	6,22
AR	0,02	0,674469	38,00	26,9317	0,04
Сумма		4461,481		74783,02	

Далее газовый поток охлаждается в теплообменном оборудовании. В сепараторах отделяется жидкая фаза. Газовая фаза поступает на стадию вторичногориформинга. Параметры жидкой и газовой фазы представлены в таблицах 4 и 5:

Таблица 4 -Параметры синтез-газа после блока синтеза метанола

Компонент	Характеристики				
	% мол	Расход (кмоль/ч)	Молярная масса	Расход (кг/ч)	% масс
CO ₂	8,24	274,8884	44,00	12095,09	30,05
CO	3,73	124,4801	28,00	3485,443	8,66
N ₂	0,58	19,2224	28,00	538,2273	1,34
H ₂ O	0,05	1,792402	18,00	32,26323	0,08
CH ₄	6,23	207,6017	16,00	3321,628	8,25
CH ₃ OH	15,34	17,12411	32,00	547,9714	40,66
H ₂	65,81	2194,508	2,00	4389,017	10,90
AR	0,02	0,640745	38,00	24,34832	0,06
Сумма		3334,574		40252,1	

Таблица 5 - Параметры метанола сырца после блока синтеза метанола

Компонент	Характеристики				
	% мол	Расход (кмоль/ч)	Молярная масса	Расход (кг/ч)	% масс

CO ₂	8,24	274,8884	44,00	12095,09	30,05
CO	3,73	6,551585	28,00	3485,443	8,66
N ₂	0,58	1,011705	28,00	538,2273	1,34
H ₂ O	0,05	87,82769	18,00	32,26323	0,08
CH ₄	6,23	10,92641	16,00	3321,628	8,25
CH ₃ OH	15,34	1124,483	32,00	36015,13	40,66
H ₂	65,81	115,5004	2,00	4389,017	10,90
AR	0,02	0,033723	38,00	24,34832	0,06
Сумма		1126,907		40252,1	

Метанол-сырец полученный по данной технологии характеризуется высоким качеством. Ввиду оптимальных температурных условий процесса снижается количество побочных продуктов и достигается высокая концентрация целевого продукта. В дегазированном продукте она может достичь 90%. Это обстоятельство снижает расходы на очистку метанола-сырца. Снижаются капитальные и энергетические затраты на стадию ректификации.

На стадии вторичного риформинга синтез-газ после блока синтеза метанола может быть отправлен непосредственно в реактор или же байпасировать его и пойти на смешение синтез газом прошедшем вторичный риформинг. Выбор доли газа направленного в реактор определяется технологическим режимом стадии синтеза аммиака.

Для реализации технологической схемы исследуемой в данной работе шахтный реактор вторичногориформинга должен быть модернизирован. Путем изменения верхней части реактора – смесителя потоков. В верхнюю часть реактора на сжигания с кислородом воздуха подается метан со значительным избытком воздуха. Также через кольцевой зазор вокруг центральной трубы ввода подается пар, для регулирования температуры и состава продуктов реакции. В гомогенной зоне проходит реакции

термического риформинга метана. На смешение с потоком синтез-газом полученного описанным образом подается поток прошедший вышедший из блока синтеза метанола. Смешанный поток контактирует со слоем катализатора шахтного реактора, где проходит реакция каталитического риформинга. В результате осуществления этого процесса остаточное содержание метана не превышает 0,3%. Параметры синтез газа выходящего из реактора вторичного риформинга приведены в таблице 6:

Таблица 6 - Параметры синтез-газа на выходе из вторичного риформинга

Компонент	Характеристики				
	% мол	Расход (кмоль/ч)	Молярная масса	Расход (кг/ч)	% масс
CO ₂	5,4524	274,89	44	12095	17,599
CO	11,721	590,92	28	16546	24,075
N ₂	19,888	1002,7	28	28075	40,851
H ₂ O	6,0607	305,56	18	5500	8,0028
CH ₄	0,2864	14,438	16	231	0,3361
CH ₃ OH	0	0	32	0	0
H ₂	62,031	3127,3	2	6254,7	9,1009
AR	0,0127	0,6407	38	24,348	0,0354
Сумма		5041,6			17,599

Далее синтез-газ направляется на стадию конверсии CO. Параметры газа, прошедшего конверторы, представлен в таблице 7:

Таблица 7 - Параметры синтез-газа после конверсии CO

Компонент	Характеристики				
	% мол	Расход (кмоль/ч)	Молярная масса	Расход (кг/ч)	% масс
CO ₂	13,007	578,66	44	25461	41,978

CO	0	0	28	0	0
N ₂	22,538	1002,7	28	28075	46,288
H ₂ O	0	0	18	0	0
CH ₄	0,3245	14,438	16	231	0,3809
CH ₃ OH	0	0	32	0	0
H ₂	77,123	3431	2	6862	11,313
AR	0,0144	0,6407	38	24,348	0,0401
Сумма		4448,8		60653	

Синтез-газ прошедший стадию конверсии CO направляется на очистку от CO₂ и метанирование. В результате получается азот-водородная смесь и углекислый газ. Диоксид углерода может быть использован в технологическом процессе первичного риформинга или направлен на получение других продуктов. Параметры азот-водородной смеси представлены в таблице 8:

Таблица 8 - Параметры азот-водородной смеси после стадии очистки

Компонент	Характеристики				
	% мол	Расход (кмоль/ч)	Молярная масса	Расход (кг/ч)	% масс
CO ₂	0	0	44	0	0
CO	0	0	28	0	0
N ₂	23,666	984,14	28	27556	80,852
H ₂ O	0	0	18	0	0
CH ₄	0,275	11,438	16	183	0,5369
CH ₃ OH	0	0	32	0	0
H ₂	76,048	3162,5	2	6325	18,558
AR	0,0114	0,4737	38	18	0,0528
Сумма		4158,6		34082	

Азотводородная смесь доводится до параметров синтеза аммиака, а именно сжимается в 4-ступенчатом компрессоре синтез-газа до необходимого давления порядка 23 МПа. И направляется в циркуляционный контур синтеза аммиака.

Производительность производства по метанолу составляет 290000 тонн/год, по аммиаку 270000 тонн/год [39].

2.3. Расчет реактора синтеза метанола

2.3.1. Тепловой расчет и тепловой баланс основного аппарата

Схема тепловых потоков отображена на рисунке 3:

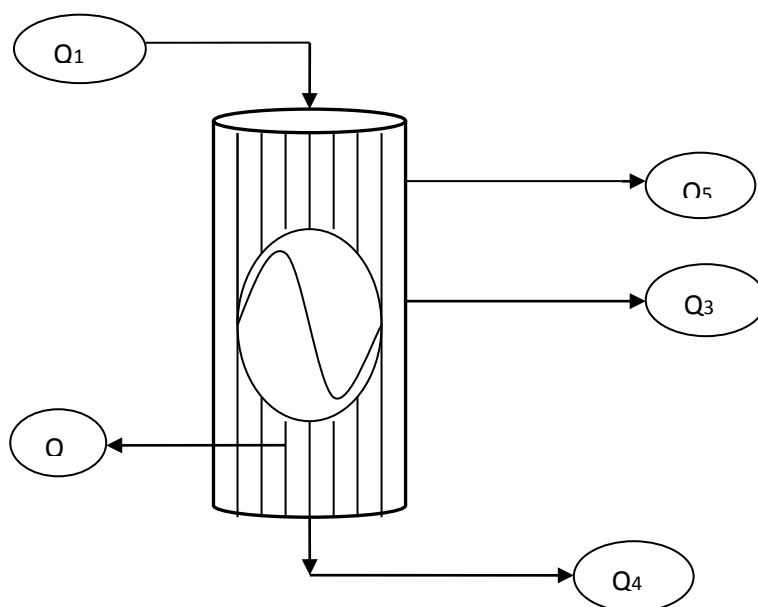


Рисунок 3 - Схема тепловых потоков

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5, \quad (14)$$

где Q_1 - тепло приходящее с сырьем

Q_2 - тепло реакции

Q_3 - тепло, отданное теплоносителю

Q4- тепло, прореагировавшего газа

Q5- тепло потерь.

Для расчета используются данные материального баланса.

Температура сырья 220°C (вход в реактор).

Температура реакции по выходу газа принимается не выше 240 °C

Входит тепла:

Q1-с сырьем в реактор синтеза метанола:

$$Q_{\text{сырья}} = m_c \times C_c \times t_c \text{ (Вт)}, \quad (15)$$

где: m_c - масса сырья (данные материального баланса)

$$m_c = 74833,51 / 3600 = 20,78709 \text{ кг/с}$$

Теплоемкость сырья принимаем по водороду:

$$C_{\text{PH}_2} = G + VT + CT^2 \quad (16)$$

$$27,28 + 3,26 \times 10^{-3} \times 478 - 0,5 \times 10^{-5} \times 478^2 = 29,98 \text{ Дж/моль} \times \text{гр.}$$

$$C_c = 29,98 \times 1000 / 2 = 14990 \text{ Дж/кг} \times \text{гр.}$$

$$Q_c = 20,78709 \times 14990 \times 205 = 63877676 \text{ Вт}$$

Q4-Выход тепла из колонны:

С прореагированным газом:

$$Q_{\text{р.г.}} = m_{\text{р.г.}} \times C_{\text{р.г.}} \times t_{\text{р.г.}} \text{ (Вт)}, \quad (17)$$

где $m_{\text{р.г.}}$ – масса прореагированного газа

$$m_{\text{р.г.}} = 74833,38 / 3600 = 20,78705 \text{ кг/с}$$

Теплоемкость газа принимаем по водороду:

$$C_{\text{PH}_2} = 27,28 + 3,26 \times 10^{-3} \times 507 - 0,5 \times 10^{-5} \times 507^2 = 29,9 \text{ Дж/моль} \times \text{гр.}$$

$$C_{\text{р.г.}} = 29,9 \times 1000 / 2 = 14950 \text{ Дж/кг} \times \text{гр.}$$

$$Q_{\text{р.г.}} = 20,78705 \times 14950 \times 240 = 74583935,4 \text{ Вт}$$

Q3- находим количество теплоты отданной контактным газом, встроенным в реактор синтеза метанола теплообменником.

Тепловую нагрузку рассчитываем по уравнению:

$$Q_{\text{гор.газа}} = G_{\text{Г}} \times C_{\text{Г}} \times (t_n - t_k), \quad (18)$$

$$20,78705 \text{ кг/с} \times 14990 \text{ Дж/кг} \times \text{гр} \times (240 - 205) = 10905925,7825 \text{ Вт}$$

Находим расход охлаждающей воды:

$$G = Q_{\text{гор.газа}} / C_{\text{воды}} \times (t_{\text{к}} - t_{\text{н}}), \quad (19)$$

где $Q_{\text{гор.газа}}$ – тепловая нагрузка на теплообменник.

$C_{\text{воды}}$ – теплоемкость воды – 8380 Дж/кг гр

$t_{\text{к}}$ и $t_{\text{н}}$ – температура воды (в данном случае не может быть выше конечной температуры газа – принимаем значение 204 на 200°C соответственно)

$$G = 10905925,7825 / 8380 \times (204 - 200) = 5205,7 \text{ кг/с} = 18740493 \text{ кг/час}$$

Поверхность теплообмена рассчитываем как при прямотоке.

Средний температурный напор:

$$240 - 220$$

$$200 - 204$$

$$\theta_1 = 20$$

$$\theta_2 = 4$$

$$\theta_{\text{ср}} = (40 - 1) / 2,31g \times 20/4 = 39 / 14,52 = 2,7 \text{ }^\circ\text{C} \quad (20)$$

Необходимая поверхность теплообмена:

$$F = Q_{\text{гор.газа}} / k \times \theta_{\text{ср}} \quad (21)$$

$$F = 10905925,7825 \text{ Вт} / 1000 \times 2,7 = 403 \text{ м}^2$$

где k – коэффициент теплопередачи = 100000 Вт/м² град – соответствует нагреванию воды и кипению.

Суммарный выход тепла из реактора синтеза метанола:

$$Q_5 \text{ потерь} = 1080609 \text{ Вт (в данном случае принят расчет 5 \%)}$$

Теплота реакции:

$$Q_2 = (Q_3 + Q_4 + Q_5) - Q_1 \quad (22)$$

$$(10905926 + 74583935 + 1080609) - 63877676 = 22692794 \text{ Вт.}$$

Таким образом в результате расчета получен определяющий конструктивный параметра изотермического реактора, а именно площадь поверхности теплообмена. Параметры выбранного реактора представлены в таблице 9:

Таблица 9 - Характеристики реактора

Параметр	Значение
Длина, мм	3000
Диаметр кожуха, мм	1600
Количество труб, шт	2500
Диаметр труб, мм	25x2

2.3.2 Расчет гидравлического сопротивления изотермического реактора синтеза метанола

Исходные данные :

Массовый расход газа m :	74833,51 кг/час
Плотность потока ρ :	82 кг/м ³
Объёмный расход газа $V = m/\rho =$:	20225,273 м ³ /час
Внутренний диаметр трубки d :	0,020 м
Длина трубки с катализатором :	2,5 м
Количество трубок в реакторе n :	2500
Объёмный расход газа через трубку 25x2 : $V_{1mp} = \frac{V}{n} =$	0,365041512 м ³ /час
Объём катализатора в 1-й трубке : $V_{кат} = \frac{\pi d^2}{4} \cdot L =$	0,000785398 м ³
Параметры таблетки : Высота $h_{ч} =$	5 мм
Диаметр $d_{ч} =$	5 мм
Доля свободного объёма катализатора ε :	0,4
Динамическая вязкость μ :	0,000021953 Па*с
Удельный вес газа $P_{уд}$:	804,42 кгс/м ³

Расчётные данные :

Площадь поверхности катализатора : $S_{кат} = \frac{\pi d^2}{4} =$	0,000346361 м ²
Диаметр трубки с кат. :	20 мм
Фиктивная скорость газа : $w_{\phi} = V_{1mp} / S_{кат} =$	752,8106395 м/час
$w = w_{\phi} / \varepsilon * 3600 =$	58

Реальная скорость газа :		0,522785166м/сек
Критерий Рейнольдса :	$Re = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\mu} =$	39054,69288
Высота слоя катализатора :		2,500метра
Коэффициент сопротивления :	$\lambda = 4 \cdot \left(\frac{36,3}{Re} + 0,4 \right) =$	1,603717863
Гидравлич. сопротивление катализатора :	$\Delta P_{кат} = \frac{L \cdot \lambda \cdot w^2}{2 \cdot 9,81 \cdot d} =$	0,224630306кгс/см2
Гидравлическое сопротивление трубки без катализатора :		4,58468E-05 кгс/см2
Общее гидравлическое сопротивление :		0,224676153 кгс/см2
Потери на местные сопротивления :	$\Delta P_{м.с.} = \sum \zeta \frac{w^2 \rho}{2}$	
Коэффициент местных сопротивлений входной и выходной камеры реактора :	$\zeta_{вх} = \zeta_{вых} =$	1,5
Коэффициент местных сопротивлений на входе и выходе из трубок :	$\zeta_{вх} = \zeta_{вых} =$	1
Сумма местных сопротивлений в реакторе равна :		56,02738767 Па 0,000571125 кгс/см2 [40]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы предложена эффективная технология совместного производства аммиака и метанола. Выполнены необходимые расчеты основных аппаратов, позволяющие подтвердить эти выводы.

Предложенная технология позволит гибко изменять производительность производства метанола или аммиак в связи с экономической конъюнктурой, предложена производительная аппаратура для осуществления процесса.

Применение технологии добиться увеличения прибыли от переработки газа на крупнотоннажных производствах, снизит техногенную нагрузку на окружающую среду.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Arora, V. K. Use multistage integrated chilling to increase ammonia production /V. K. Arora//Hydrocarbon processing. -2015. -Vol. 94, Issue 4. - P. 39-
2. Babichenko A. K., Zastosuvannjamatematychnohomodeljuvannjadljadiagnostykypokaznykiv efektyvnostiprocesivteplo-imasoobminu v absorberakhteplovykorystovujuchykhkholodyl'nykhustanovokaghreghativsy ntezuamiaku /A. K. Babichenko., V. I. Toshynskiy//Voprosykhimiiikhimicheskoytehnologii. -2009. -Issue 6. -P. 107-111.
3. Babichenko, A. K., Energoberegayushcheetehnologicheskoeoformlenieblokavtorichnoykonde nsatsiikrupnotonnazhnykhagregatovsintezaammiaka /A. K. Babichenko, V. I. Toshinskiy, I. L. Krasnikov, M. A. Podustov//Integhrovanitekhnologhiji ta energhozberezhennja. -2007. -Issue 4. -P. 3-6.
4. Babichenko, A. K., Zakonomirnostiteploobminu v procesikondensacijiamiaku z cyrkuljacijnoghoghazu u vyparnykakhagreghativsyntezu /A. K. Babichenko//Integhrovanitekhnologhiji ta energhozberezhennja. -2010. - Issue 1. -P. 47-51.
5. Brandt, S. Data Analysis: Statistical and Computational Methods for Scientists and Engineers /S. Brandt. -New York: Springer, 2014. -523 p DOI: 10.1007/978-3-319-03762-2
6. Ben Amor H., Halloin V. L., Methanol Synthesis in a multifunctional reactor//Chem. Eng. Sci. 1999. V. 54. P. 1419.

7. Brandt, S. Data Analysis: Statistical and Computational Methods for Scientists and Engineers /S. Brandt. -New York: Springer, 2014. -523 p DOI: 10.1007/978-3-319-03762-2
8. Capetti G.L., Talarico P., Filippi E., Razi III a new ammonia plant designed by Casale//20th AFA Intern. Annual Technical Conf. (Tunis, Tunisia, 19-21 June, 2007). Ammonia Casale S.A., Lugano., Switzerland, 2007.
9. Dawson, C. J., Fertiliser availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus /C. J. Dawson, J. Hilton//Food Policy. -2011. -Vol. 36. -P. S14-S22 DOI: 10.1016/j.foodpol.2010.11.012
10. Dybkjoker, I. 100 Years of Ammonia Synthesis Technology /I. Dybkjoker//58th Annual Safety in Ammonia Plants and Related Facilities Symposium. -Frankfurt, 2013. -
11. Graaf G. H., Sijtsema P. J. J. M., Stamhuis E. J., Joosten G. E., Chemical
12. equilibria in methanol synthesis//Chem. Eng. Sci. 1986, V. 41. № 11. P. 2883
13. . Herman R. G., Klier K., Simmons G. W., Finn B. P. Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂. I. Phase composition, Electronic properties and Activities of the Cu/ZnO/M₂O₃//J. Catal. 1979. V. 56. P. 407.
14. Inui T. Rapid catalytic processes in reforming of methane and successive synthesis of methanol and its derivatives//Appl. Surface Sci. 1997. V. 121. P. 26.
15. Kung H. H. Methanol synthesis//Catal. Rev-Sci. Eng. 1980. V. 22. P. 235.
16. Ladanjuk, A. P., Suchasnimetodyavtomatyzacijitekhnologichnykhob'jektiv /A. P. Ladanjuk, O. A. Ladanjuk, R. O. Bojko et. al. -Kyiv: Integhr. LoghistrykUkrajina, 2015. -408 p.
17. Maxwell G.R. Synthetic nitrogen products: a practical guide to the products and processes. New York: Kluwer Academic: Plenum Publishers, 2004.
18. Malhotra, A. KBR PURIFIER™ Technology and Project Execution Options for Ammonia Plants /A. Malhotra//25th AFA International Fertilizer

- Technology Conference & Exhibition Sustainability Driving the Future. - KBR, USA, 2012. 12. Singh, U. Successful Operating Experience of CFCL Ammonia Plant Revamped with KBR KRES™ Technology /U. Singh, S. Singh, A. Malhotra//Ammonia plant safety (and related facilities). Safety in ammonia plants & related facilities symposium. -Montreal, 2010. - P. 121-130.
19. Marchionna M., Girolamo M. D., Tagliabue L., A review of low temperature methanol synthesis//Stud. In Sur. Sci and Catal. 1998. V. 119. P. 539.
 20. Mahajan D., Allen W. Goland. Integrating low-temperature methanol synthesis and CO2 sequestration technologies: application to IGCC plants//Catalysis Today. 2003. V. 84. P. 71.
 21. Marechal F., Heyen G., Kalitventzeff B., Energy-saving in methanol synthesis: use of heat integration techniques and simulation tools//Computers. Chem.Engng. 1997. V. 21. P. 511.
 22. Noelker K., Low Energy Consumption Ammonia Production: Baseline Energy Consumption, Options for Energy Optimization /K. Noelker, J. Ruether//Paper submitted for the Nitrogen + Syngas Conference. - Duesseldorf, 2011. -Available at: <https://ru.scribd.com/document/317686530/Low-Energy-Consumption-Ammonia-Production-2011-paper-pdf>
 23. Skrzypek J., Lachovska M., Moroz H., Kinetics of methanol synthesis over commercial copper/zinc oxide/alumina catalysts//Chem. Eng. Sci. 1991. V. 46. № 11. P. 2809.
 24. VandenBussche K. M., Froment G. F., The STAR configuration for methanol synthesis in reversed flow reactors//The Canadian Journal of Chemical Engineering. 1996. V. 74(5). P. 729.
 25. VandenBussche K. M., Neophytides S. N., Zolotarskii I. A., Froment G. F. Modelling and simulation of the reversed flow operation of a fixed-bed reactor for methanol synthesis//Chem. Eng. Sci. 1993 V. 48(19). P. 3335.

26. Velardi S. A., Barresi A. A. Methanol synthesis in a forced unsteady-state reactor network//Chem. Eng. Sci. 2002. V. 57. P. 2995.
27. Winiwarter W., Estimating environmentally relevant fixed nitrogen demand in the 21st century /W. Winiwarter., J. W. Erisman, J. N., Galloway, Z. Klimont., M. A. Sutton//Climatic Change. -2013. -Vol. 120, Issue 4. -P. 889-901. doi: 10.1007/s10584-013-0834-0
28. Westerterp K. R., New methanol processes. Energy efficiency in process technology//Ed. P.A. Pilavachi, London: Elsevier, 1993. P. 1142.
29. Wu J., Saito M., Takeuchi M., Watanabe T., The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from a CO₂ -rich feed and from a CO-rich feed//Applied Catalysis A: General. 2001 V. 218. P. 235.
30. Аммиак: обзор современных технологий [Электронный ресурс]/Новые химические технологии: [аналит. портал хим. пром-сти]. URL: http://newchemistry.ru/blog.php?id_company=1&n_id=682&category=&page=451.
31. Абсорберы с подвижной насадкой [Электронный ресурс]//Оборудование промышленной экологии. URL: <http://www.gaps.tstu.ru/win-1251/lab/ochist/3.html>.
32. Андреев В.А., Алексеев А.М., Технология связанного азота. -М.: Химия, 1996. 343 с.
33. Бритина, Г. А., Синтез аммиака [Текст]/Г. А. Бритина//Химическая промышленность. -М.: Минхимпром, 1973. -№ 3. -С. 50-52.
34. Ванк Э.Г., Семенов В.П., Каталитическая конверсия углеводородов в трубчатых печах. М.: Химия. 1973. 192 с.
35. Гамбург, Д. Ю., Синтез аммиака: история и современность [Текст]/Д. Ю. Гамбург//Химическая промышленность. -М.: Минхимпром, 1992. -№ 6. -С. 31-37.

36. Громова А., Ситуация на мировом рынке метанола//Thechemicaljournal. 2007. N 2. P. 60 -63.
37. Заминых А.А., Рамм В.М., Абсорберы с псевдоожиженной насадкой. М.: Химия, 1980. 184 с.
38. Кузнецов, Л. Д., Синтез аммиака /Л. Д., Кузнецов, А. М., Дмитренко П., Д. Рабина., Ю. А. Соколинский.,; под ред. Л. Д. Кузнецова., -М.: Химия, 1982. -296 с.
39. Караваяев М.М., Шепелев Е.Т., Леонов В.Е., Попов И.Г., Технология синтетического метанола. М.: Химия, 1984.
40. Лебедев Н.Н., Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. -М.: Химия, 1982. 736 с.
41. Махлин В.А., Цецерук Я.Р., Современные технологии получения синтез-газа из природного и попутного газа//Хим. пром. сегодня. 2010. № 3. С 6-17.
42. Мещеряков Г.В., Казаков А.И.,//Башкирский хим. журнал. 2007. Т. 14 № 4. С. 47.
43. Розовский А.Я., Диметиловый эфир и бензин из природного газа.//Там же. 2003. Т. XLVII. № 6. С. 53.
44. Розовский А.Я., Лин Г.И., Теоретические основы процесса синтеза метанола. М.: Химия, 1990. 272 с.
45. Розенфельд М.Г., Русов М.Г., Синтез метилового спирта из диоксида углерода и водорода//Катализ и катализаторы. 1972. Т. 9. С. 59.
46. Розовский А.Я., Синтез моторных топлив из природного газа//Хим. пром-сть. 2000. №3. С. 3.
47. Писаренко Е.В., Писаренко В.Н., Саркисов П.Д.//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51 Вып. 1. С. 111.
48. Справочник азотчика. Т. 1. М.: Химия. 1968. 492 с.

49. Степанов А.В., Получение водорода и водородсодержащих газов. - Киев: Наукова думка, 1982. 312 с.
50. Степанов А.В., Получение водорода и водородсодержащих газов. - Киев: Наукова думка, 1982. 312 с.
51. Справочник азотчика: в 2 т./Под ред. Е.Я. Мельникова., -М.: Химия, 1967. Т. 1. 492 с.
52. Шервин М., Франк М., Трехфазная система получения метанола//Американская техника и промышленность. Сборник рекламных материалов. 1978. № 4. С. 60 -61.