

**ЭВОЛЮЦИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ПОДХОДОВ
В ТЕХНОЛОГИИ АММИАКА****К.В. Аксенчик**

Азот является одним из биогенных элементов, необходимых для питания растений. Проблема связывания атмосферного азота продолжает оставаться актуальной и в настоящее время. Если в начале XX века проблема решалась в направлении синтеза аммиака, то сегодня вектор поиска сместился в энерго- и ресурсосбережение. Наличие в молекуле азота прочной тройной химической связи предопределяет большую энергоемкость промышленного производства соединений связанного азота. В данной обзорной статье рассмотрена эволюция технологии аммиака, как наиболее распространенного соединения связанного азота, с позиции совершенствования подходов энерго- и ресурсосбережения. Существующие высокие темпы потребления ископаемого углеродного топлива, особенно природного газа, который является в настоящее время основным видом сырья для производства аммиака, и связанные с этим ежегодно растущие выбросы диоксида углерода в атмосферу, вынуждают ученых всего мира искать альтернативные способы промышленного получения аммиака. В данной статье сделана попытка выявления особенностей и хронологических рамок основных этапов развития подходов к энерго- и ресурсосбережению в технологии аммиака. Определены приемы совершенствования, способствующие факторы в привязке к этапам развития. Дана сравнительная оценка известных вариантов технологии аммиака и соединений связанного азота по показателям ресурсо- и энергопотребления на разных этапах развития. Выполнено сравнение действующих в России энерго-технологических агрегатов синтеза аммиака по ресурсо- и энергопотреблению. Показано, что современное состояние технологии аммиака характеризуется практически полным исчерпанием возможных вариантов дальнейшего энерго- и ресурсосбережения известных технологических схем, что аммиачные технологии на природном газе в будущем перестанут удовлетворять ужесточающимся требованиям к уровню эмиссии диоксида углерода. Приведена оценка энергопотребления альтернативных способов получения аммиака.

Ключевые слова: аммиак, технология аммиака, энергосбережение, ресурсосбережение, энергопотребление



Константин Васильевич Аксенчик - к.т.н., доцент, кафедра химических технологий, Череповецкий государственный университет, пр. Луначарского, 5, Череповец, РФ, 162600
E-mail: kvaksenchik@chsu.ru

Область научных интересов: энерго- и ресурсосберегающие технологии связанного азота, минеральных кислот, солей и удобрений, процессы тепло- и массообмена, получение и исследование свойств натрий-карбоксиметилцеллюлозы из льняной целлюлозы, пробоподготовка

Konstantin V. Aksenchik – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical Technologies, Cherepovets State University, Lunacharskogo ave., 5, Cherepovets, 162600, Russia

Research interests: energy and resource saving technologies of bound nitrogen, mineral acids, salts and fertilizers, heat and mass exchange processes, obtaining and studying the properties of sodium carboxymethylcellulose from flax cellulose, sample preparation.

E-mail: kvaksenchik@chsu.ru

EVOLUTION AND PROSPECTS OF ENERGY AND RESOURCE SAVING APPROACHES IN AMMONIA TECHNOLOGY

K.V. Aksenchik

Nitrogen is one of the nutrients required for plant nutrition. The problem of fixing atmospheric nitrogen continues to be relevant at the present time. If at the beginning of the 20th century the problem was solved in the direction of ammonia synthesis, today the search trend has shifted to energy and resource saving. The presence of a strong triple chemical bond in the nitrogen molecule determines the high energy intensity of industrial production of bound nitrogen compounds. This review article is examined the evolution of ammonia technology, as the most common compound of fixed nitrogen, from the standpoint of improving approaches to energy and resource saving. The existing high rates of consumption of fossil carbon fuels, especially natural gas, which is currently the main raw material for the production of ammonia, and the associated annual growing emissions of carbon dioxide into the atmosphere, require scientists around the world to research for alternative methods of industrial production of ammonia. In this article, an attempt is made to identify the features and chronological framework of the main stages in the development of approaches to energy and resource saving in ammonia technology. The methods of improvement and contributing factors in relation to the stages of development are determined. A comparative assessment of the known options for the technology of ammonia and bound nitrogen compounds in terms of resource and energy consumption at different stages of development is given. Comparison of the power technology units for ammonia synthesis operating in Russia in terms of resource and energy consumption is performed. It is shown that the current state of ammonia technology is characterized by an almost complete exhaustion of possible options for further energy and resource saving of known technological schemes. It is shown that ammonia technologies using natural gas in the future will no longer meet the tightening requirements for the level of carbon dioxide emissions. The estimation of energy consumption of alternative methods of ammonia production is given.

Key words: ammonia, ammonia technology, energy saving, resource saving, energy consumption

Для цитирования:

Аксенчик К.В. Эволюция и перспективы энерго- и ресурсосберегающих подходов в технологии аммиака. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 1. С. 4–21

For citation:

Aksenchik K.V. Evolution and prospects of energy and resource saving approaches in ammonia technology. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 1. P. 4–21

ВВЕДЕНИЕ

Азотная промышленность является крупным потребителем тепловой и электрической энергии, при этом аммиак является вторым в мировом масштабе химикатом, и на его производство тратится более 2% энергии. Производство аммиака является наиболее энергоемким из производств не только азотных, но и фосфорных минеральных удобрений.

Современный тренд развития отрасли минеральных удобрений, в том числе и азотных, связан со снижением затрат материальных и энергетических ресурсов с одновременным обеспечением экологических показателей [1-5].

Основные принципы правового регулирования в области энергосбережения и повышения

энергоэффективности: эффективное и рациональное использование энергетических ресурсов; системность и комплексность проведения мероприятий по энергосбережению и повышению энергетической эффективности; планирование энергосбережения и повышения энергетической эффективности; использование энергетических ресурсов с учетом ресурсных, производственно-технологических, экологических и социальных условий – закреплены в Федеральном законе № 261 от 23 ноября 2009 г. «Об энергоэффективности и о повышении энергетической эффективности и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» [6].

Существующие высокие темпы потребления ископаемого углеродного топлива, особенно природного газа, который является в настоящее

время основным видом сырья для производства аммиака, и связанные с этим ежегодно растущие выбросы CO_2 в атмосферу вынуждают ученых всего мира искать альтернативные способы промышленного получения аммиака.

По нашему мнению, понимание современного состояния энерго- и ресурсосберегающего уровня технологии аммиака и прогнозирование перспективной ситуации невозможно без рассмотрения эволюции подходов к энерго- и ресурсосбережению (ЭРС), что и стало целью данного исследования. В данной работе сделана попытка выявления особенностей и хронологических рамок основных этапов развития подходов к ЭРС в технологии аммиака; определения приемов усовершенствования, способствующих факторов в привязке к этапам развития; сравнения вариантов технологии аммиака по показателям ресурсо- и энергопотребления на разных этапах развития.

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ АММИАКА И ПРИЕМЫ ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ

В первой половине XIX в. основным источником связанного азота была чилийская селитра, которая использовалась в качестве азотного удобрения и сырья для получения азотной кислоты в военные целях. Потребление селитры росло с каждым годом, и такие стремительные темпы ее использования привели бы к полному истощению ее запасов к середине XX в. [7].

Многие развитые страны, чтобы получить независимость от поставок чилийской селитры, вели поиски альтернативных способов фиксации атмосферного азота. Если во время первой мировой войны движущей силой таких поисков было наращивание объемов производства взрывчатых веществ, то в мирное время на первое место было поставлено обеспечение продовольственной безопасности [7].

До XIX в. аммиак не находил широкого применения. В XIX в. исследования в области связывания атмосферного азота велись параллельно как в направлении синтеза аммиака из азота и водорода, так и получения оксидов азота, а далее из них азотной кислоты. В результате исследований появились промышленно значимые дуговой, цианамидный и аммиачный способы связывания азота, но именно аммиачный способ получил широкое распространение в мировом масштабе.

В первой половине XIX в. аммиак получали в качестве побочного продукта из промывных вод на газовых заводах, а также из различных азотных

соединений. Во второй половине XIX в. аммиак стали извлекать из коксового газа водной абсорбцией с получением аммиачной воды и дальнейшим ее концентрированием известковым молоком или поглощением его раствором серной кислоты с получением сульфата аммония, который был основным продуктом переработки коксохимического аммиака [8-10].

Учитывая, что до середины XIX в. коксовый газ в большей части не использовался для выделения из него ценных веществ, появление рекуперативных способов улавливания аммиака из коксового газа можно считать первой попыткой ресурсосбережения.

В начале XX в. Х. Биркеландом и С. Эйде был изобретен способ получения NO из азота и кислорода воздуха в электрической дуге с дальнейшим окислением NO до NO_2 и водной абсорбцией последнего с получением 40-45% растворов азотной кислоты. Способ не требовал специального сырья, кроме атмосферного воздуха, однако отличался высокими затратами энергии на создание электрической дуги (более 270 ГДж/т N), которые могла обеспечить только гидроэлектростанция, поэтому не получил широкого распространения [9].

В конце XIX – начале XX вв. А. Франком и Н. Каро был изобретен цианамидный способ связывания атмосферного азота. Первый цианамидный завод построен в Италии в 1905 г. Цианамид кальция применялся как самостоятельное удобрение, а также для получения аммиака [11].

Технология цианамида кальция включала получение его при температуре 1000-1100 °С из карбида кальция и азота, выделенного ректификацией сжиженного атмосферного воздуха. Карбид кальция получали в электрических печах при температуре 2000 °С из известняка и кокса (антрацита) [9].

Для получения аммиака процесс взаимодействия цианамида с водой проводился в автоклавах при перемешивании периодическим способом, выделившийся газообразный аммиак улавливался с получением аммиачной воды.

Для создания высоких температур на получение как карбида кальция, так и самого цианамида кальция требовалось большое количество электроэнергии – 43,2-71,3 ГДж/т N. Несмотря на это способ можно считать в 4-7 раз менее энергозатратным в сравнении с дуговым, поэтому цианамид кальция производили до конца 1930-х годов [7, 9, 11, 12].

С момента установления состава аммиака в конце XVIII в. на протяжении всего XIX в. и в начале XX в. многими исследователями велись по-

иски как способов разложения аммиака на элементы, так и способов получения аммиака из азота и водорода, и только в начале XX в., благодаря накопленным результатам многочисленных экспериментов, успехам учения о химическом равновесии и обострившейся проблеме связывания азота, удалось найти необходимые технологические условия для осуществления синтеза аммиака из элементов [9].

С позиции эволюции приемов и способов ЭРС в истории развития технологии аммиачного производства можно выделить 3 этапа.

Первый этап в истории развития технологии аммиачного производства начался с того, что в 1904-1907 гг. Ф. Габер с коллегами установили, что реакция синтеза аммиака протекает при высоком давлении, повышенной температуре и в присутствии катализатора, что дало возможность реализовать синтез в промышленном масштабе Ф. Габеру и К. Бошу в 1913 г. (г. Оппау, Германия). Полученный аммиак, также как коксохимический, помимо военных нужд, использовался для получения сульфата аммония [7, 9, 13, 14].

Способ Габера-Боша получил широкое распространение, появилось много его разновидностей: способы Ж. Клода, Л. Казале, Найтроджен (НЭК), Д. Фаузера, Ф. Уде (Монт-Сени) и др.

С появлением способа получения синтетического аммиака актуальным стал вопрос о разработке промышленно значимых способов получения азота и водорода.

Азот для синтеза аммиака получали сжижением и ректификацией воздуха в аппаратах К. Линде, Ж. Клода и др. В процессах газификации твердого топлива использовался воздух, который также служил источником азота для получения азото-водородной смеси (АВС). С появлением двухступенчатой каталитической конверсии природного газа азот стали вводить в систему путем добавки воздуха к частично конвертированному природному газу.

Развитие технологий аммиачного производства с момента первой установки Габера-Боша до появления конверсионного способа получения водорода из природного газа проходило по пути появления новых, ранее не применявшихся в промышленности видов сырья для получения водорода, при этом, как правило, новый способ был менее энергозатратным, чем уже известные.

В конце XIX в. и в первой четверти XX в. одним из самых распространенных способов получения водорода был железо-паровой. В конце

1920-х гг. на первом отечественном заводе по производству синтетического аммиака водород получали этим способом, основанным на попеременном окислении FeO водяным паром до Fe₃O₄ и восстановления Fe₃O₄ водяным газом до FeO. Расход энергии по данному способу составлял 0,017-0,026 ГДж на 1000 м³ водорода, сырьем были водяной газ, пар и сидерит. В способе использовался принцип регенерации теплоты. Большой расход водяного газа, необходимость очистки продукционного водорода от примесей, большие габариты установок, малая производительность и периодичность их работы были основными недостатками данного способа [15].

За рубежом с 1913 по 1928 гг. для получения водорода почти исключительно применялась газификация твердого топлива. В отечественной практике газификация наибольшее распространение получила в 1930-е гг.

Данный способ основан на взаимодействии раскаленного слоя топлива (кокса или антрацита) с воздухом или водяным паром с образованием соответственно воздушного и водяного газов, их смешением и получением полуводяного газа, содержащего в среднем 36-38% водорода и СО.

В 1913 г. в способе Габера-Боша СО₂ удаляли промывкой водой, щелочью и конденсацией СО глубоким охлаждением. В 1915 г. дополнительно для получения водорода уже применялась каталитическая конверсия СО водяным паром с рекуперацией теплоты реакции конверсии для подогрева газа, поступающего на конверсию, азот дозировался в синтез-газ из установок разделения воздуха К. Линде, очистка газа от СО₂ осуществлялась водой под давлением 2-2,4 МПа, позже – растворами этаноламинов, очистка газа от СО – медно-аммиачным раствором под давлением 19,6 МПа, тонкая очистка от остатков СО₂ – раствором гидроксида натрия. Синтез аммиака осуществлялся циклическим способом под давлением 19,6-24,5 МПа и температуре до 600 °С из-за отсутствия встроенных в катализатор теплообменных элементов. Извлечение аммиака из газа осуществлялось конденсацией или водной абсорбцией [16].

Такой способ требовал дополнительных затрат энергии на сжатие ненужных для производства аммиака СО₂ и СО, содержащихся в конвертированном газе [17]. Энергоемкость данного метода зависела от применяемой технологии и составляла более 70 ГДж/т N [2, 14].

Разновидности способа Габера-Боша в большинстве не многим отличались от базового способа (в частности, давлением и конструкциями

аппаратов), имели малую интенсивность колонн синтеза, большие затраты энергетических ресурсов, так как включали энергоемкие стадии: низкотемпературную фракционную конденсацию компонентов коксового газа для получения водорода, ректификацию жидкого воздуха для получения азота (способ Ж. Клода), синтез аммиака под высоким давлением до 90-100 МПа (способы Л. Казале, Ж. Клода), медно-аммиачную очистку газа от СО (способы Габера-Боша, Найтроджен), промывку газа от СО жидким азотом.

Модернизация установок, работающих по способу Габера-Боша и его разновидностям, сопровождалась единичными приемами ЭРС, например, рекуперацией теплоты реакции синтеза аммиака для нагрева газа, поступающего на катализатор, организацией рецикла непрореагировавших газов, применением водяной турбины, позволявшей экономить до 40% затрачиваемой электроэнергии [8, 18].

С 1927 г. за рубежом наряду с конверсионным стал применяться способ извлечения водорода низкотемпературным разделением коксового газа (способ Д. Фаузера), получивший наибольшее распространение в отечественной практике только в 1940-1960-е гг. Способ требовал больших затрат энергии на создание холода [17]. Энергопотребление способа находилось в пределах от 70 до 95 ГДж/т N.

Если сравнивать способ выделения водорода из коксового газа со способами газификации топлива, то первый является ресурсосберегающим, так как в нем в качестве сырья используется коксовый газ, являющийся одним из продуктов коксования углей, а во втором способе – сырьем является первичное ископаемое твердое топливо.

В 1940-х гг. в отечественной практике был внедрен электрохимический способ получения водорода электролизом воды и водных растворов [8]. Энергопотребление способа находилось в пределах от 50 до 70 ГДж/т N.

За рубежом в довоенное время небольшие количества аммиака вырабатывались путем электролиза воды и в производстве хлора и едких щелочей, а также из угля при его непосредственной газификации при паровоздушно-кислородном дутье в псевдооживленном слое. Железо-паровой способ применялся исключительно на старых небольших заводах [17].

В первой половине 1940-х гг. в США возник и получил наибольшее распространение способ двухступенчатой каталитической конверсии с паром в трубчатых и шахтных печах под естественным давлением природного газа, в котором рекуперация теплоты дымовых газов и нагретых газовых

потоков осуществлялась с получением пара высоких параметров. Одним из способов снижения расхода природного газа было введение ограниченного количества воздуха на стадии шахтной конверсии и последующее введение необходимого оставшегося количества азота либо с дымовыми газами после обогрева конвертора первой степени, либо с очищенными от оксидов азота хвостовыми газами с производства азотной кислоты. Важным приемом энергосбережения было использование естественного давления природного газа, что исключало дополнительный расход энергии на его сжатие в компрессорах, позволяло использовать низкотемпературную теплоту газов (ниже 220 °С) после конверсии под давлением [17, 19, 20, 21].

Первые установки, работающие на природном газе, имели расход энергии 48,6-60,7 ГДж/т N [2, 14].

Далее для переработки природного газа внедрялись схемы с каталитической конверсией углеводородов с водяным паром в трубчатых печах с внешним обогревом, с кислородной конверсией в реакторах с внутренним обогревом, с каталитической автотермической конверсией углеводородов с воздухом и водяным паром, с парциальным окислением углеводородов без катализатора [16].

В одноступенчатой парокислородной конверсии в трубчатых печах под давлением 0,3 МПа с одновременной подачей в конвертор природного газа, водяного пара и азотсодержащего газа, теплота дымовых газов из конвертора рекуперировалась с получением основной части пара, необходимого производству. Синтез в такой схеме было экономичнее проводить при более высоком давлении (до 100 МПа), а продувочные газы из цикла синтеза, содержащие метан, наряду с сырым природным газом, сжигать для получения недостающего количества пара. Энергоемкость способа достигала 58 ГДж/т N. Каталитическая конверсия природного или коксового газа с паром, кислородом и воздухом в конверторе шахтного типа предполагала наличие установки для разделения воздуха. Азот, являющийся побочным продуктом производства, частично использовался для получения АВС, поступающей на синтез. Энергоемкость способа достигала 55 ГДж/т N. Частичное окисление метана кислородом без катализатора при низком давлении или под давлением 2,8-2,9 МПа позволяет получить газ, содержащий до 59% водорода и 38% СО. В данном способе также было необходимо разделение воздуха на кислород и азот, а при сжатии природного газа перед конверсией метана и конверсией СО – сжимать значительно меньший объем газа [17].

С 1955 г. конверсионный способ получения водорода из природного газа был внедрен в СССР, где применялись процессы парокислородной каталитической конверсии природного газа при низком давлении (энергоёмкость способа достигала 73 ГДж/т N), высокотемпературной кислородной конверсии без катализатора при давлении 3 МПа и парокислородной каталитической конверсии синтез-газа производства ацетилена. Высокая энергоёмкость данных процессов была обусловлена необходимостью разделения воздуха для получения азота [8, 19].

На смену энергоёмким способам конверсии в отечественной азотной промышленности была внедрена двухступенчатая каталитическая конверсия природного газа при давлении 3-4 МПа, которая используется и в настоящее время. На первой ступени проводится паровая конверсия природного газа в трубчатой печи с неполным превращением метана, на второй ступени проводится паровоздушная конверсия в шахтном реакторе. Весь поступающий с воздухом кислород реагирует с восстановителями в свободном объеме шахтного реактора еще до поступления газа на катализатор. При этом выделяется теплота, необходимая для эндотермической реакции оставшегося метана с водяным паром на катализаторе. Вносимый с воздухом азот входит, в конечном итоге, в состав АВС, идущей на синтез аммиака. Экзотермические реакции второй ступени позволяют существенно сократить общие затраты теплоты на эндотермический процесс конверсии метана, что представляет главное достоинство двухступенчатого процесса.

Таким образом, первый этап в истории развития технологии аммиачного производства (1913-1960 гг.) связан с появлением, распространением в мировом масштабе и модификацией технологии как стадии синтеза, так и стадий подготовки синтез-газа из-за смены сырья для получения водорода. На данном этапе перед исследователями и разработчиками стояли задачи укрупнения агрегатов в связи с растущей потребностью в аммиаке, а производственники, работая на построенных агрегатах, постепенно накапливали опыт их эксплуатации, но, ни перед теми, ни перед другими, не стояли задачи масштабного ЭРС.

С другой стороны, нельзя говорить о том, что данный этап характеризуется полным отсутствием приемов ЭРС. Уже в первых агрегатах такие приемы применялись весьма успешно только на отдельных стадиях производства, например, регенерация и рекуперация теплоты выходящих газов со стадии синтеза аммиака для подогрева ис-

ходной АВС, поступающей на синтез. Каждая последующая технология являлась менее энергозатратной по отношению к предыдущей.

На втором этапе, который начался в 1960-х гг., развитие аммиачного производства проходило уже не по пути смены сырья, а по пути усовершенствования собственно технологического процесса по отдельным стадиям производства синтез-газа, укрупнения агрегатов, повышения степени энергосбережения, разработки, внедрения и эксплуатации энерготехнологических агрегатов, в которых приемы ЭРС применялись системно.

Начиная с 1965 г. в СССР строились агрегаты мощностью 600 т/сут, в схемах которых значительно использовалась теплота экзотермических реакций и теплота отходящих газов для получения технологического пара. Поскольку для сжатия и циркуляции синтез-газа использовались соответственно поршневые и турбоциркуляционные компрессоры с электрическим приводом, схемы не являлись единым энерготехнологическим комплексом [8].

В 1960-1970-е гг. продолжается стремление к увеличению единичной мощности агрегатов, повышению степени рекуперации теплоты экзотермических процессов для получения энергетического пара, использованию высокочистого сырья, внедрению систем регенерации водорода из продувочных газов с возвратом его в контур синтеза и новых энергосберегающих способов удаления CO_2 , повышению эффективности катализаторов, внедрению новых конструкций колонн синтеза аммиака, обновлению их внутренних устройств, применению новых конструкционных материалов с улучшенными свойствами, замене паротурбинных приводов на электродвигатели [22], что воплотилось в большей степени в крупнотоннажных энерготехнологических агрегатах АМ-70, АМ-76, ТЕС и Chemico. Подробное описание и сравнение технологий, применяемых в указанный период времени на российских предприятиях, представлено в [5], а в зарубежных компаниях – в [20, 22].

Энерготехнологический принцип, закладываемый в основу современных производств аммиака, предполагает использование внутренних энергетических ресурсов для обеспечения собственных нужд процесса по пару и механической энергии. Источником утилизируемой внутренней энергии является теплота экзотермических реакций и теплота продуктов переработки. В качестве привода компрессора синтез-газа используется паровая турбина, внедрены турбоциркуляционные компрес-

соры большой мощности с циркуляционным колесом на последней ступени, проведена замена высокотемпературной конверсии СО на низкотемпературную с одновременным исключением громоздкой и энергоемкой стадии медно-аммиачной очистки газа от СО [8, 10].

Благодаря внедрению энерготехнологических агрегатов с технологией Kellogg, в которых использован принцип последовательного нагрева потока питательной воды, собственного производства пара за счет утилизации теплоты экзотермических реакций, использования теплоты дымовых газов из трубчатой печи, удалось сократить удельный расход энергии на 30% [23]. В начале 1970-х гг. энергоемкость энергетически автономных аммиачных агрегатов составляла 50,8-51,9 ГДж/т N [24].

В мировой производственной практике после энергетических кризисов (1973-1974 и 1979 гг.) и резкого скачка цен на энергоносители значительно ослаб интерес к строительству крупнотоннажных аммиачных агрегатов, и начались разработки мероприятий по сокращению потерь энергии как в традиционных схемах, так и проектированию принципиально новых энергосберегающих технологических процессов [22, 24].

Третий этап в развитии подходов к ЭРС в технологии аммиака начался с восстановления и модернизации аммиачных агрегатов с 1980 г по 2000-е гг., которые проходили путем замены абсорбентов, катализаторов, внедрением систем очистки дымовых газов, замены теплообменных элементов более совершенными и др. Резкий спад производства наблюдался в период распада СССР и перехода России на рыночную экономику в 1990-е гг.

По состоянию на 2005 г. в целом около четверти мировых мощностей аммиака использовали энергосберегающие технологии, причем отечественные мощности не являлись энергосберегающими [24].

Даже последние построенные в России производства аммиака спроектированы по традиционной технологии, а по мнению экспертов [23, 24] современные, т.е. построенные в 1980-1990-е гг., во многих странах мира энергосберегающие агрегаты аммиака, уже достигли минимальных показателей энергозатрат на тонну аммиака (33-38 ГДж/т N), что обусловлено внедрением всевозможных приемов утилизации теплоты.

В течение последних 20-25 лет энергопотребление на большинстве аммиачных заводов снизилось приблизительно на 30%, текущее номинальное энергопотребление выше теоретического минимума только на 30%, возможно это значение

и является уже достигнутым практическим минимумом, обусловленным неизбежными потерями энергии в процессах и оборудовании, поэтому разработки в направлении снижения их энергоемкости также не имеют смысла, и дальнейшее развитие технологий производств аммиака будет связано с увеличением их единичных мощностей свыше млн т/год [14, 20, 21, 24, 25].

Если суммировать имеющиеся данные из разных источников [2, 3, 20, 21, 23, 26-28], то в технологических схемах современных энерготехнологических агрегатов аммиачного производства на стадии риформинга углеводородов и конверсии СО применяются следующие энергосберегающие приемы:

- двухступенчатая организация процессов;
- повышение глубины утилизации теплоты дымовых газов после трубчатой печи;
- надлежащая тепловая изоляция;
- увеличение температуры подогрева сырья, пара, воздуха и рабочего давления;
- снижение соотношения пар/углерод;
- внедрение установки предрифформинга;
- смещение доли конвертируемого метана в сторону вторичного риформинга;
- рекуперация теплоты горячих дымовых газов, выходящих из радиантной зоны печи первичного риформинга, с целью подогрева парогазовой и паровоздушной смесей, генерации и перегрева пара, подогрева природного газа перед гидросероочисткой и топливного природного газа перед сжиганием в горелках;
- рекуперация теплоты горячего конвертированного газа после стадий вторичного риформинга и конверсии СО в котлах-утилизаторах с получением водяного пара и подогревом конвертированного газа перед метанированием, подогревом питательной воды.

На стадии очистки конвертированного газа от СО₂ энергосбережение достигается за счет:

- применения метилдиэтаноламиновой или поташной очистки газа со сравнительно низким расходом теплоты на регенерацию растворов поглотителей;
- использования короткоциклового адсорбции или мембранных способов удаления;
- рекуперации теплоты горячего регенерированного раствора поглотителя с целью подогрева отработанного раствора поглотителя на стадии очистки газа от СО₂.

На стадии синтеза аммиака ЭРС повышается за счет:

- замены полочной насадки в колонне синтеза на радиальную;

- рекуперации теплоты реакции синтеза аммиака с подогревом воды и газа, входящего в колонну синтеза во встроенном и выносных теплообменниках;

- использования более активных катализаторов;

- снижения давления синтеза;

- рекуперации водорода из продувочных газов.

В целом в производстве аммиака энерго- и ресурсосберегающий эффект дают:

- применение перегретого пара в паровых турбинах, являющихся приводами компрессоров для сжатия АВС, воздуха и природного газа (если используется не сжатый природный газ);

- усовершенствование конструкции машин, автоматизация производства, интеграция производства аммиака с производством энергии;

- утилизация продувочных газов для получения электроэнергии.

Ресурсосбережение также достигается за счет применения бессернистого природного газа (исключается гидросероочистка), выделения аммиака из продувочных газов, организации рецикла непрореагировавших азота и водорода после конденсации аммиака, повышения степени очистки конвертированного газа от CO_2 , повышения степени конверсии CO , снижения расхода водорода на метанирование, т.е. более качественная очистка синтез-газа, извлечения водорода из продувочных газов в мембранных, криогенных или адсорбционных установках, интегрирования производств аммиака и метанола [14].

Помимо перечисленных приемов третий этап в развитии подходов к ЭРС в технологии аммиака также связан с поисковыми исследованиями альтернативных энергосберегающих способов получения аммиака и соединений связанного азота. Краткий анализ успехов в этом направлении представлен далее в сравнении вариантов технологии аммиака по ресурсо- и энергопотреблению.

Таким образом, появлению технологии аммиачного производства способствовали растущие потребности военной промышленности и сельского хозяйства развитых стран в чилийской селитре, стремление к независимости от поставок селитры, истощение ее запасов, а также большая энергоемкость дугового способа связывания атмосферного азота.

Развитию приемов и способов ЭРС в технологии аммиачного производства способствовал рост единичных мощностей в связи с растущими

потребностями сельского хозяйства в минеральных удобрениях, стремление к удешевлению и устранению технических и технологических ограничений и недостатков существующих технологий, в частности, поиски более дешевого и качественного (чистого) сырья для получения водорода, мировые энергетические кризисы. Перспективы развития аммиачного производства определяются, в первую очередь, тенденциями перехода к альтернативной энергетике и возобновляемым видам сырья, обусловленными поиском путей решения глобальных проблем человечества.

СРАВНЕНИЕ ВАРИАНТОВ ТЕХНОЛОГИИ АММИАКА ПО РЕСУРСО- И ЭНЕРГОПОТРЕБЛЕНИЮ

Сравнение известных вариантов технологии аммиака и связанного азота в целом по энергопотреблению (рис. 1), выполненное по литературным данным из [5, 7, 9, 11, 15, 19, 20, 24, 27, 29], показывает, что за всю историю данных технологий самым энергоемким и малоэффективным являлся дуговой способ. На создание электрической дуги в этом способе тратилось огромное количество электроэнергии (более 270 ГДж/т N), а выход целевого продукта (NO) составлял всего несколько процентов.

На смену дуговому способу пришел цианамидный, который оказался в 4-7 раз более выгодным с позиции энергозатрат. Однако наиболее эффективным стал аммиачный способ, по которому аммиак получается из чистой стехиометрической АВС. Если в начале XX в. водород для АВС получали железо-паровым способом, энергоемкость которого составляла в среднем 147 ГДж/т N, а азот выделяли из воздуха способом ожижения и ректификации, то уже во второй половине XX в. в качестве сырья для получения водорода предпочтение было отдано природному и попутному газам, а азот стали добавлять к водородсодержащему газу, не применяя разделение воздуха. Конверсионный способ получения АВС на сегодняшний день является наилучшим с позиции ЭРС, так как в 4-8 раз эффективнее дугового.

В настоящее время для производства аммиака в качестве сырья и топлива преимущественно используется природный газ. Сравнение современных аммиачных агрегатов, действующих в России, по ресурсо- и энергопотреблению, на основе данных из [5], представлено на рис. 2. Суммарное потребление энергии всех видов включает расход электроэнергии, природного газа (на технологию и топливо), пара и охлаждающей воды.

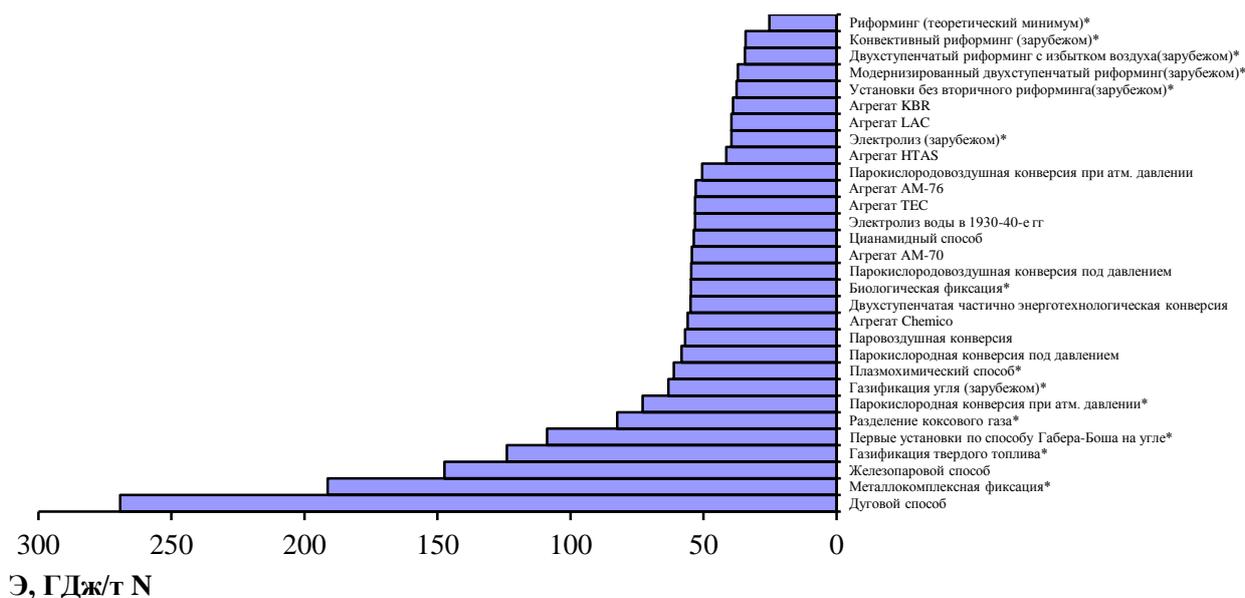


Рис. 1. Расчетная энергоемкость способов получения связанного азота (* литературное значение)
 Fig. 1. Estimated energy consumption of methods for producing fixed nitrogen (* literary meaning)

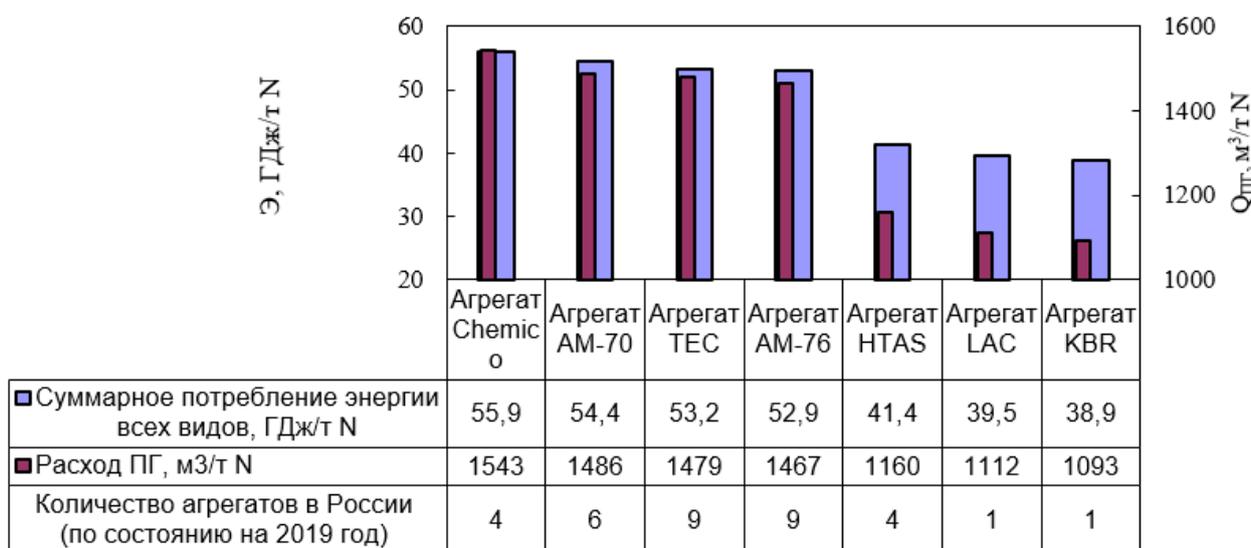


Рис. 2. Сравнение действующих в России энерготехнологических агрегатов синтеза аммиака по ресурсо- и энергопотреблению
 Fig. 2. Comparison of energy technological units for ammonia synthesis operating in Russia in terms of resource and energy consumption

Из данных, представленных на рис. 2, следует, что наименее ресурсо- и энергоемким из энерготехнологических агрегатов, построенных в 1970-1980-е гг., является агрегат AM-76. При его разработке ГИАП учтены многие способы энергосбережения, которые были до этого реализованы в зарубежных схемах: передовые технологии конверсии природного газа, конверсии CO, способы очистки технологического газа от CO₂ и кислородсодержащих соединений.

Однако агрегат AM-76 значительно уступает современным лучшим зарубежным агрегатам по показателям энерго- и ресурсоемкости (52,9 против 31,4 ГДж/т N). Агрегат KBR потребляет в

среднем на 25-30% меньше энергии и природного газа, чем энерготехнологические агрегаты, построенные в России в 1970-1980-е гг.

Средние показатели энергопотребления (ГДж/т N) и расхода природного газа (м³/т N) для эксплуатируемых в России в настоящее время аммиачных агрегатов, построенных в 1970-1980-е гг., составляют соответственно 53,8 и 1486; вновь построенных в период с 2015 по 2019 г. агрегатов HTAS, LAC, KBR – 40,7 и 1141; всех действующих – 51,5 и 1037.

По мнению экспертов [24], в целом около четверти мировых мощностей аммиака по состоянию на 2005 г. использовали энергосберегающие

технологии, в России такие агрегаты только начали появляться с 2015 г. [5].

По оценке IFA в 2009 г. средние показатели энергопотребления (ГДж/т N) зарубежных наилучших доступных технологий аммиака в зависимости от вида сырья имели следующие уровни: каменный уголь – 51, тяжелые нефтяные остатки – 46,2; нефтя – 42,5; природный газ (паровой риформинг) – 34 [30, 31].

В справочнике по наилучшим доступным технологиям [5] предлагается создание новых производств аммиака мощностью 2000-2400 т/сут на базе энерготехнологических схем, в частности агрегата АМ-76, оборудование которого имеет существенные запасы по производительности. Средняя энергоемкость такого производства должна составлять 35,6-36,6 ГДж/т N, а суммарное потребление природного газа – 964 м³/т N, что на 30-36% меньше, чем у действующих агрегатов, построенных в 1970-80-е гг., и на 10-12% меньше, чем у вновь построенных в период с 2015 по 2019 г. агрегатов HTAS, LAC, KBR. Именно технологии получения аммиака и азотных удобрений на его основе из природного газа с затратами энергии не более, чем 35,6-38,1 т у.т./т N могут стать рентабельными и конкурентоспособными в условиях мирового рынка в ближайшее время.

Одной из проблем способа Габера-Боша является также потребление невозобновляемого сырья – природного газа [29]. Учитывая, что запасов природного газа по разным прогнозам хватит на ближайшие 30-40 лет, при сохраняющихся объемах потребления нефтедобыча будет продолжаться в среднем 30 лет [11], после их полной выработки уже к середине XXI в. азотной промышленности для получения водорода придется вернуться к менее качественному твердому углеродсодержащему сырью с большим содержанием примесей (каменный уголь), а пока технология аммиачного производства в мировом масштабе может развиваться, по нашему мнению, по пути увеличения единичных мощностей энергосберегающих агрегатов с наименьшими показателями энергопотребления.

Газификация каменного угля не является экономичным и экологическим процессом, поэтому не используется за рубежом с 1950-х гг., но при дефиците природного газа и его высокой стоимости вновь может стать возможным вариантом [21].

Однако отметим, что помимо того, что углеродное топливо является невозобновимым, также его переработка и сжигание приводят к образованию большого количества парникового газа

СО₂. Так как в соответствии с Парижским климатическим соглашением [32] количество СО₂ ежегодно должно снижаться, то в мировой промышленности, в том числе в производствах водорода и аммиака, четко прослеживается тренд на переход от природного газа на возобновляемую ветровую и солнечную электроэнергию и получение так называемого «зеленого», низкоуглеродного или безуглеродного аммиака и водорода, которые заменят углеродное топливо [33-36].

Чтобы выполнить условия Парижского климатического соглашения, энергопотребление аммиачного производства к 2050 г. должно снизиться до уровня 8,7 ГДж/т N, т.е. на 80% от существующего уровня. При этом теоретический минимум процесса Габера-Боша составляет 25,5 ГДж/т N. По оценкам IFA, к 2050 году возможно достижение уровня только 33,2 ГДж/т N, т.е. снижение на 25% от существующего уровня [30, 31].

Ближайшая задача по энергосбережению в российском производстве аммиака связана с необходимостью снижения потребления природного газа не менее чем на 20% для соответствия мировому уровню энергопотребления [37].

Энергосберегающие приемы, которые уже известны, не смогут обеспечить внушительного энергосбережения [11, 23, 28]:

- улучшение использования теплоты;
- применение физической абсорбции с низкими затратами теплоты на регенерацию абсорбента;
- промежуточное выделение СО₂ по двухстадийной конверсии СО;
- проведение конверсии метана в одну ступень кислородом;
- уменьшение содержания инертных в циркуляционном газе и более полное извлечение аммиака из циркуляционного газа – извлечение аммиака водой под давлением после конденсации;
- применение предкатализа на стадии синтеза аммиака;
- криогенное извлечение водорода из танковых и продувочных газов;
- снижение давления на стадии синтеза, уменьшающее затраты энергии на сжатие синтез-газа;
- применение парогазового силового цикла вместо паросилового.

Реконструкция действующих аммиачных производств с переходом на схему с парогазовым силовым циклом, включающую газотурбокомпрессорный агрегат в качестве привода компрессора синтез-газа, блок теплоиспользования для выработки энергетического и технологического пара за

счет утилизации теплоты дымовых газов после газовой турбины турбокомпрессорного агрегата, трубчатый конвертор с газовым обогревом или на конвертор типа «Тандем» вместо трубчатой печи, по оценке специалистов [28] позволит снизить энергопотребление действующих агрегатов до 36,4 ГДж/т N.

Самым революционным решением в области ЭРС в технологии аммиака и соединений связанного азота может стать разработка принципиально нового способа их получения, а также значительное снижение энергоемкости перспективных технологий, находящихся на стадии исследований.

К перспективным технологиям можно отнести, например, электрохимический синтез аммиака, который основан на взаимодействии азота и водорода или воды в электрохимической ячейке с твердыми [38-46] или жидкими электролитами [38, 44, 45, 47-49] при атмосферном давлении в различном диапазоне температур (от температуры окружающей среды до 500 °С и более) [45, 50], а также биоэлектрохимический синтез с участием нитрогеназы [51-54]. В качестве электролитов могут применяться жидкие электролиты (водные, неводные, ионные), протонпроводящие керамические мембраны, полимерные электролитические мембраны, расплавленные хлориды. Источником водорода могут быть углеводороды, вода, водяной пар, электроэнергия может быть также получена из возобновимых энергетических источников энергии (солнечной, ветровой) [38-40, 42, 44, 46, 48, 55, 56].

Энергопотребление перспективных способов электрохимического синтеза аммиака, ГДж/т N: полимерные электролитические мембраны – 7000-15700 [57], смешанные электролиты – 570-5000 [58], расплавленные гидроксиды – 69,9 [59], щелочные анионообменные мембраны – 61,2-2270 [39], электрохимический синтез за счет солнечной энергии – 40-100,7 [60].

Электрохимический процесс может быть также циклическим, основанным на электролизе гидроксида лития, получении нитрида лития и его дальнейшем гидролизе с образованием аммиака и гидроксида лития [42, 44, 45, 61, 62]. По оценке [29] теоретическое энергопотребление данного процесса составляет 195 ГДж/т N, что в 5,2-5,7 раза выше, чем в базовых технологиях, в качестве которых приняты лучшие зарубежные энергосберегающие технологии с риформингом природного газа и синтезом аммиака по способу Габера-Боша, занимающие верхние позиции на гистограмме (рис. 1).

Металлокомплексная фиксация атмосферного азота [29, 48, 62-66] основана на взаимодействии азота с комплексами переходных металлов (Mo, Fe), которые являются, по сути, гомогенными катализаторами реакций превращения азота в аммиак, в достаточно мягких условиях.Metalloкомплексная фиксация требует 193 ГДж/т N, что в 5,1-5,6 раз выше, чем в базовых технологиях [20, 29].

Достаточно давно известен способ биологической фиксации атмосферного азота [29, 45, 62], заключающийся в том, что бактерии, живущие в симбиозе с корнями бобовых растений, способны усваивать атмосферный азот и переводить его в доступную для растений аммиачную форму. Такой процесс возможен благодаря ферментативной каталитической способности нитрогеназы с участием АТФ. Данный способ по одним оценкам требует всего 27,1 ГДж/т N, что в 1,26-1,39 раза меньше, чем в базовых технологиях, но по другим данным это энергопотребление даже выше 55 ГДж/т N [20, 29].

Плазмохимическая фиксация атмосферного азота изначально была реализована в виде дугового способа, о котором говорилось ранее. Первые попытки использования неравновесной плазмы приходятся на конец 1980-х гг. [4]. Исследования, связанные с неравновесной плазмой, показали, что ее применение позволяет значительно снизить энергопотребление до уровня 20,7-61,4 ГДж/т N, а теоретически возможное энергопотребление в данном способе 14,3 ГДж/т N, что в 2,4-2,6 раз меньше, чем в базовых технологиях [29]. Исследования в этом направлении продолжаются, о чем свидетельствуют публикации [4, 45, 62, 67-69].

Из относительно новых известны способы совершенствования технологии аммиака, находящиеся на стадии лабораторных исследований: мембранный риформинг природного газа [70], синтез аммиака в мембранных реакторах [71], ступенчатый катализ на основе нитридов металлов для синтеза аммиака при атмосферном давлении [72, 73], фотокаталитические процессы [74], процесс солнечного термохимического синтеза аммиака из воздуха, воды и концентрированной солнечной энергии на нитриде металла с попутным получением синтез-газа для производства метанола [45, 73, 75, 76], плазмохимический катализ [77-80], электрохимическое окисление азота в азотную кислоту [62].

В отчете Международного энергетического агентства [81] предполагается, что есть три технологических пути, с помощью которых можно было

бы производить водород для низкоуглеродного аммиака в будущем: газификация биомассы, паровая конверсия природного газа с улавливанием и удалением углерода (SMR-CCS) и использование возобновляемых источников энергии для производства безуглеродного электролитического водорода [82].

По оценкам CEFIC, к 2050 г. ожидается плавное снижение средних показателей энергопотребления (ГДж/т N) в технологии аммиака: на смену каменному углю, тяжелым нефтяным остаткам и нефти придет биомасса (51), электролиз воды (37,6), электрохимический синтез (32,8), ядерный синтез (30,3), сохранится паровой риформинг (31,6-32,8) [30, 31].

С позиции «Зеленой химии», наиболее соответствует ее принципам электролитический способ получения водорода из воды. Согласно данным [35], прогнозируемое энергопотребление интегрированного процесса ThyssenKrupp, основанного на электролизе воды за счет возобновляемой электроэнергии вместо парового риформинга природного газа, составляет 43,7 ГДж/т N, что в 1,16-1,28 раз больше, чем энергопотребление базовых технологий. Энергоемкость электролитического способа в лучших современных зарубежных установках доходит до 39,6 ГДж/т N, что всего в 1,05-1,16 раза больше, чем в базовых технологиях, поэтому данный способ пока нельзя считать энергосберегающим [29, 33, 83].

Только при условии, что получение электроэнергии ведется не из ископаемого топлива, а альтернативным способом с использованием возобновляемых источников энергии (солнечной, ветровой, водной), применение электролиза воды для получения водорода может стать не только энерго-

сберегающим, но и экологически безопасным способом [36, 62]. Исследования в области электролиза воды и водных растворов продолжаются, о чем свидетельствуют, например, работы [84-88].

ВЫВОДЫ

Развитие ЭРС в технологии аммиака проходило по пути смены сырья для получения водорода, внедрения на начальном этапе отдельных частных приемов по стадиям с одновременным ростом единичной мощности и усложнением технологической схемы производства. Следующим шагом стало объединение известных приемов ЭРС в единую автономную систему – энерготехнологический агрегат.

Дальнейшее усовершенствование технологии проходило путем научно-обоснованного перебора вариантов рекуперации теплоты реакций для технологических и энергетических нужд отдельных стадий в рамках схемы энерготехнологического агрегата, добавления, исключения и замены отдельных стадий, изменения технологических параметров и аппаратурного оформления, поиска новых составов катализаторов.

Основное направление развития аммиачной технологии связано со снижением расходных коэффициентов по сырью и энергоресурсам, в том числе снижением и даже исключением потребления природного газа, использованием альтернативных видов сырья и энергоресурсов. Однако современный этап характеризуется практически полным исчерпанием возможных вариантов дальнейшего ЭРС известных технологических схем и новым витком поиска альтернативных ресурсо- и энергосберегающих, экологически безопасных способов получения аммиака и соединений связанного азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Левин Б.В.** Новые энергоэффективные решения в производстве минеральных удобрений. Труды НИУИФ 1919-2014: Сб. науч. тр. М.: НИУИФ. 2014. С. 20-26.
2. **Pattabathula V., Richardson J.** Introduction to Ammonia Production. 2016. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://www.aiche.org/resources/publications/cep/2016/september/introduction-ammonia-production#:~:text=Haber%20realized%20that%20the%20amount,a%20patent%20for%20the%20concept>.
3. **Aziz M., Oda T., Morihara A., Kashiwagi T.** Combined nitrogen production, ammonia synthesis, and power generation for efficient hydrogen storage. *Energy Procedia*. 2017. V. 143. P. 674-679. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.12.745.
4. **Peng P., Chen P., Schiappacasse C., Zhou N., Anderson E., Chen D., Liu J., Cheng Y., Hatzenbeller R., Addy M., Zhang Y., Liu Y., Ruan R.** A review on the non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis technologies. *J. Cleaner Production*. 2018. V. 177. P. 597-609. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.12.229.

REFERENCES

1. **Levin B.V.** New energy efficient solutions in the mineral fertilizers production. Trudy NIUIF 1919-2014: Coll. of scientific reports. M.: NIUIF. 2014. P. 20-26 (in Russian).
2. **Pattabathula V., Richardson J.** Introduction to Ammonia Production. 2016. Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://www.aiche.org/resources/publications/cep/2016/september/introduction-ammonia-production#:~:text=Haber%20realized%20that%20the%20amount,a%20patent%20for%20the%20concept>.
3. **Aziz M., Oda T., Morihara A., Kashiwagi T.** Combined nitrogen production, ammonia synthesis, and power generation for efficient hydrogen storage. *Energy Procedia*. 2017. V. 143. P. 674-679. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.12.745.
4. **Peng P., Chen P., Schiappacasse C., Zhou N., Anderson E., Chen D., Liu J., Cheng Y., Hatzenbeller R., Addy M., Zhang Y., Liu Y., Ruan R.** A review on the non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis technologies. *J. Cleaner*

5. Информационно–технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 2-2019. Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот. Введ. 2020-03-01. М.: Бюро НДТ. 2019. 825 с.
6. Федеральный закон "Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации" от 23.11.2009 N 261-ФЗ. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_93978/.
7. **Travis A.S.** Nitrogen Capture: The Growth of an International Industry (1900-1940). Springer: Cham. 2018. P. XXI 411. DOI: 10.1080/00026980.2019.1573793.
8. **Кузнецов Л.Д., Дмитриенко Л.М., Рабина П.Д., Соколинский Ю.А.** Синтез аммиака. М.: Химия. 1982. 296 с.
9. **Атрошенко В.И., Алексеев А.М., Засорин А.П.** Курс технологии связанного азота. М.: Химия. 1968. 384 с.
10. Развитие химической промышленности в СССР. 1917-1980. Т. 2. Развитие отдельных отраслей химической промышленности. Под ред. Л.А. Костандова, Н.М. Жаворонкова. М.: Наука. 1984. 400 с.
11. **Русин В.Н., Тарчигина Н.Ф.** Технология связанного азота. М.: Изд-во МГОУ. 2009. 199 с.
12. **Воробьев Н.И.** Технология связанного азота и азотных удобрений. Минск: БГТУ. 2011. 216 с.
13. **Paull J.** A Century of Synthetic Fertilizer. Journal of Bio-Dynamics Tasmania. 2009. 16-21. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/237259471_A_Century_of_Synthetic_Fertilizer.
14. **Dybkjær I.** 100 years of ammonia synthesis technology. Ammonia Plant Safety and Related Facilities. 2013. N 54. P. 101-109. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/286297344_100_years_of_ammonia_synthesis_technology/.
15. **Иоффе В.Б.** Основы производства водорода. Л.: Гостоптехиздат. 1960. 430 с.
16. **Иванов А.Ф., Шофман Ф.М.** Промышленность связанного азота в капиталистических странах: (Технико-экон. обзор соврем. состояния и тенденций развития азотной пром-сти). М.: Отрасле-вое бюро техн. информации ГИАП. 1960. 147 с.
17. **Лобачев А.Г.** Достижения современной промышленности синтетического аммиака. М.: Всесоюз. ин-т науч. и техн. информации. 1958. 58 с.
18. **Брэй Д.Д., Кинг С.М., Йонссон Й.** Новая веха в производстве аммиака. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: http://sites.kpi.kharkov.ua/xtnv/file.axd?file=2014%2F3%2F%D0%90%D0%9C%D0%9C%D0%98%D0%90%D0%9A%2FHaldorTopsoe_Paper_Anewindustrybenchmarkforammoniaproductio__Nitrogen%2BSyngasconferenceFeb2014_RU.pdf.
19. **Лейбуш А.Г., Семенова В.Н., Казарновский Я.С., Кархов Н.В.** Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов. М.: Химия. 1971. 286 с.
20. **Appl M.** Ammonia. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2006. V. 2. DOI: 10.1002/14356007.a02_143.pub2.
21. **Rafiqul I., Weber C., Lehmann B., Voss A.** Energy efficiency improvements in ammonia production – perspectives and uncertainties. *Energy*. 2005. V. 30. N 13. P. 2487-2504. DOI: 10.1016/j.energy.2004.12.004.
22. **Патрикеева Н.И.** Развитие энергосберегающих процессов производства аммиака в капиталистических странах. *Хим. пром-сть*. 1990. № 10 (631). С. 55-58.
5. *Production*. 2018. V. 177. P. 597-609. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.12.229.
5. Best Available Technology Information Technology Handbook. ITS 2-2019. Manufacture of ammonia, fertilizers and inorganic acids. Vved. 2020-03-01. М.: Byuro NDT. 2019. 825 p (in Russian).
6. Federal Law "On energy saving and on increasing energy efficiency and on amendments to certain legislative acts of the Russian Federation" dated 23.11.2009 N 261-FZ. Date of the address 26.08.2020. Access mode: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_93978/ (in Russian).
7. **Travis A.S.** Nitrogen Capture: The Growth of an International Industry (1900-1940). Springer: Cham. 2018. P. XXI 411. DOI: 10.1080/00026980.2019.1573793.
8. **Kuznetsov L.D., Dmitrienko L.M., Rabina P.D. Sokolinskiy Yu.A.** Ammonia synthesis. М.: Khimiya. 1982. 296 p. (in Russian).
9. **Atroshchenko V.I., Alekseyev A.M., Zasorin A.P.** Associated nitrogen technology course. М.: Khimiya. 1968. 384 p. (in Russian)
10. Development of the chemical industry in the USSR. 1917-1980. V. 2. Development of individual branches of the chemical industry. Ed. by L.A. Kostandov, N.M. Zhavoronkov. М.: Nauka. 1984. 400 p (in Russian).
11. **Rusin V.N., Tarchigina N.F.** Fixed nitrogen technology. М.: Izd. MGOU. 2009. 199 p. (in Russian).
12. **Vorobiev N.I.** Fixed nitrogen and nitrogen fertilizers technology. Минск: BGTU. 2011. 216 p (in Russian).
13. **Paull J.** A Century of Synthetic Fertilizer. Journal of Bio-Dynamics Tasmania. 2009. 16-21. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/237259471_A_Century_of_Synthetic_Fertilizer.
14. **Dybkjær I.** 100 years of ammonia synthesis technology. Ammonia Plant Safety and Related Facilities. 2013. N 54. P. 101-109. Date of the address 26.08.2020. Access mode: https://www.researchgate.net/publication/286297344_100_years_of_ammonia_synthesis_technology/.
15. **Ioffe V.B.** Basics of hydrogen production. L.: Gostoptekhizdat. 1960. 430 p. (in Russian).
16. **Ivanov A.F., Shofman F.M.** Industry of bound nitrogen in capitalist countries: (Technical and economic review of the current state and development trends of the nitrogen industry). М.: Otrasleye voye byuro tekhn. informatsii GIAP. 1960. 147 p. (in Russian).
17. **Lobachev A.G.** Achievements of the modern industry of synthetic ammonia. М.: Vsesoyuz. in-t nauch. i tekhn. informatsii. 1958. 58 p. (in Russian).
18. **Bray D.D., King S.M., Jonsson J.** A new milestone in the production of ammonia. Date of the address 26.08.2020. Access mode: http://sites.kpi.kharkov.ua/xtnv/file.axd?file=2014%2F3%2F%D0%90%D0%9C%D0%9C%D0%98%D0%90%D0%9A%2FHaldorTopsoe_Paper_Anewindustrybenchmarkforammoniaproductio__Nitrogen%2BSyngasconferenceFeb2014_RU.pdf. (in Russian).
19. **Leibush A.G., Semenova V.N., Kazarnovsky Ya.S., Karkhov N.V.** Production of process gas for the synthesis of ammonia and methanol from hydrocarbon gases. М.: Khimiya. 1971. 286 p. (in Russian).
20. **Appl M.** Ammonia. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2006. V. 2. DOI: 10.1002/14356007.a02_143.pub2.
21. **Rafiqul I., Weber C., Lehmann B., Voss A.** Energy efficiency improvements in ammonia production – perspectives and uncertainties. *Energy*. 2005. V. 30. N 13. P. 2487-2504. DOI: 10.1016/j.energy.2004.12.004.

23. **Сосна М.Х., Касым О.Н.** Основные тенденции в развитии технологии производства аммиака. *НефтеГазоХимия*. 2017. № 4. С. 17-21.
24. **Алейнов Д.П.** Основные направления технического прогресса в азотной промышленности. *Хим. пром-сть сегодня*. 2005. № 9. С. 3-16.
25. **Kirova-Yordanova Z.** Exergy-based estimation and comparison of urea and ammonium nitrate production efficiency and environmental impact. *Energy*. 2017. V. 140. Pt. 1. P. 158-169. DOI: 10.1016/j.energy.2017.08.086.
26. **Ахметов Т.Г., Ахметова Р.Т., Гайсин Л.Г., Ахметова Л.Т.** Химическая технология неорганических веществ. Кн. 1. С-Пб.: Лань. 2017. 688 с.
27. **Аксенчик К.В.** Химическая технология неорганических веществ. Череповец: ФГБОУ ВО ЧГУ. 2018. 141 с.
28. **Сосна М.Х., Голдобина М.А.** Современное состояние и перспективы развития производства аммиака в России. *НефтеГазоХимия*. 2018. № 4. С. 17-21. DOI: 10.24411/2310-8266-2018-10403.
29. **Cherkasov N., Ibhaddon A., Fitzpatrick P.** A review of the existing and alternative methods for greener nitrogen fixation. *Chem. Eng. Process.: Process Intensification*. 2015. V. 90. P. 24-33. DOI: 10.1016/j.cep.2015.02.004.
30. **Brown T.** Innovations in Ammonia. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/htac_dec18_05_brown.pdf.
31. **Brown T.** Ammonia technology portfolio: optimize for energy efficiency and carbon efficiency. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://ammoniaindustry.com/ammonia-technology-portfolio-optimize-for-energy-efficiency-and-carbon-efficiency/>.
32. Conference of the Parties Twenty-first session Paris, 30 November to 11 December 2015 Agenda item 4(b) Durban Platform for Enhanced Action (decision 1/CP.17). Adoption of the Paris Agreement 2015. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/109r01.pdf>.
33. **Philibert C.** Producing industrial hydrogen from renewable energy. 2017. IEA. Paris. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://www.iea.org/commentaries/producing-industrial-hydrogen-from-renewable-energy>.
34. **Brown T.** All together now: every major ammonia technology licensor is working on renewable ammonia. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://ammoniaindustry.com/all-together-now-every-major-ammonia-technology-licensor-is-working-on-renewable-ammonia/>.
35. **Brown T.** ThyssenKrupp's "green hydrogen and renewable ammonia value chain" обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://ammoniaindustry.com/thyssenkrupps-green-hydrogen-and-renewable-ammonia-value-chain/>.
36. **Smith C., Hill A.K., Torrente-Murciano L.** Current and future role of Haber–Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape. *Energy Environ. Sci.* 2020. N 13. P. 331-344. DOI: 10.1039/C9EE02873K.
37. **Жигарева Г.В.** Аммиак в России: рывок вперед. *Хим. пром-сть сегодня*. 2019. № 1. С. 6-12.
38. **Giddey S., Badwal S.P.S., Kulkarni A.** Review of electrochemical ammonia production technologies and materials. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. 38. P. 14576-14594. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.054.
39. **Renner J.N., Greenlee L.F., Herring A.M., Ayers K.E.** Electrochemical synthesis of ammonia: A low pressure, low temperature approach. *Electrochem. Soc. Interface*. 2015. N 24. P. 51-57. DOI: 10.1149/2.F04152if.
22. **Patrikeeva N.I.** Development of energy-saving processes for the production of ammonia in capitalist countries. *Khim. Prom-st.* 1990. N 10 (631). P. 55-58 (in Russian).
23. **Sosna M.Kh., Kasym O.N.** The main trends in the development of ammonia production technology. *НеfteGazoKhimiya*. 2017. N 4. P. 17-21 (in Russian).
24. **Aleinov D.P.** The main directions of technical progress in the nitrogen industry. *Khim. Prom-st' Segodnya*. 2005. N 9. P. 3-16 (in Russian).
25. **Kirova-Yordanova Z.** Exergy-based estimation and comparison of urea and ammonium nitrate production efficiency and environmental impact. *Energy*. 2017. V. 140. Pt. 1. P. 158-169. DOI: 10.1016/j.energy.2017.08.086.
26. **Akhmetov T.G., Akhmetova R.T., Gaisin L.G., Akhmetova L.T.** Chemical technology of inorganic substances. Book. 1. S-Pb.: Lan'. 2017. 688 p. (in Russian).
27. **Aksenchik K.V.** Chemical technology of inorganic substances. Cherepovets: FGBOU VO CGU. 2018. 141 p. (in Russian).
28. **Sosna M.Kh., Goldobina M.A.** Current state and prospects for the development of ammonia production in Russia. *НеfteGazoKhimiya*. 2018. N 4. P. 17-21 (in Russian). DOI: 10.24411/2310-8266-2018-10403.
29. **Cherkasov N., Ibhaddon A., Fitzpatrick P.** A review of the existing and alternative methods for greener nitrogen fixation. *Chem. Eng. Process.: Process Intensification*. 2015. V. 90. P. 24-33. DOI: 10.1016/j.cep.2015.02.004.
30. **Brown T.** Innovations in Ammonia. Date of the address 26.08.2020. Access mode: https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/htac_dec18_05_brown.pdf.
31. **Brown T.** Ammonia technology portfolio: optimize for energy efficiency and carbon efficiency. Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://ammoniaindustry.com/ammonia-technology-portfolio-optimize-for-energy-efficiency-and-carbon-efficiency/>.
32. Conference of the Parties Twenty-first session Paris, 30 November to 11 December 2015 Agenda item 4(b) Durban Platform for Enhanced Action (decision 1/CP.17). Adoption of the Paris Agreement 2015. Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://unfccc.int/resource/docs/2015/ cop21/eng/109r01.pdf>.
33. **Philibert C.** Producing industrial hydrogen from renewable energy. 2017. IEA. Paris. Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://www.iea.org/commentaries/producing-industrial-hydrogen-from-renewable-energy>.
34. **Brown T.** All together now: every major ammonia technology licensor is working on renewable ammonia. Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://ammoniaindustry.com/all-together-now-every-major-ammonia-technology-licensor-is-working-on-renewable-ammonia/>.
35. **Brown T.** ThyssenKrupp's "green hydrogen and renewable ammonia value chain" Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://ammoniaindustry.com/thyssenkrupps-green-hydrogen-and-renewable-ammonia-value-chain/>.
36. **Smith C., Hill A.K., Torrente-Murciano L.** Current and future role of Haber–Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape. *Energy Environ. Sci.* 2020. N 13. P. 331-344. DOI: 10.1039/C9EE02873K.
37. **Zhigareva G.V.** Ammonia in Russia: a leap forward. *Khim. Prom-st' Segodnya*. 2019. N 1. P. 6-12 (in Russian).
38. **Giddey S., Badwal S.P.S., Kulkarni A.** Review of electrochemical ammonia production technologies and materials. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. 38. P. 14576-14594. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.054.

40. **Norskov J., Chen J.** Sustainable Ammonia Synthesis. Roundtable Discussion held on February 18, 2016. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://science.osti.gov/-/media/bes/pdf/reports/2016/SustainableAmmoniaReport.pdf?la=en&hash=893E6E2A17E7108968F2CBF6630FD7DCF5D47B95>.
41. **Szymanski S., Gellett W.** Nitrogenase Inspired Peptide-Functionalized Catalyst for Efficient, Emission-Free Ammonia Production. The 14th Annual NH₃ Fuel Conference. 2017. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://nh3fuelassociation.org/?s=Szymanski>.
42. **Soloveichik G.** Future of Ammonia Production: Improvement of Haber-Bosch Process or Electrochemical Synthesis? The 14th Annual NH₃ Fuel Conference. 2017. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://nh3fuelassociation.org/2017/10/01/future-of-ammonia-production-improvement-of-haber-bosch-process-or-electrochemical-synthesis/>.
43. **Hansen J.B.** Solid Oxide Cell Enabled Ammonia Synthesis and Ammonia Based Power Production. The 14th Annual NH₃ Fuel Conference. 2017. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://nh3fuelassociation.org/?s=Hansen-SolidOxideCell>.
44. **Brown T.** Future Ammonia Technologies: Electrochemical (part 3). Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://ammoniaindustry.com/future-ammonia-technologies-electrochemical-part-3/>.
45. **Wang L., Xia M., Wang H., Huang K., Qian C., Maravelias C.T., Ozin G.A.** Greening Ammonia toward the Solar Ammonia Refinery. *Joule*. 2018. V. 2. N 6. P. 1055-1074. DOI: 10.1016/j.joule.2018.04.017.
46. **Garagounis I., Vourros A., Stoukides D., Dasopoulos D., Stoukides M.** Electrochemical Synthesis of Ammonia: Recent Efforts and Future Outlook. *Membranes (Basel)*. 2019. N9(9). P.112. DOI: 10.3390/membranes9090112.
47. **Zhou F., Azofra L.M., Ali M., Kar M., Simonov A.N., McDonnell-Worth C., Sun C., Zhang X., MacFarlane D.R.** Electro-synthesis of ammonia from nitrogen at ambient temperature and pressure in ionic liquids. *Energy Environ. Sci.* 2017. N 10. P. 2516-2520. DOI: 10.1039/C7EE02716H.
48. **Shipman M.A., Symes M.D.** Recent progress towards the electrosynthesis of ammonia from sustainable resources. *Catalysis Today*. 2017. V. 286. P. 57-68. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.05.008.
49. **Brown T.** Future Ammonia Technologies: Electrochemical (part 1). Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://ammoniaindustry.com/future-ammonia-technologies-electrochemical-part-1/>.
50. **Kyriakou V., Garagounis I., Vasileiou E., Vourros A., Stoukides M.** Progress in the Electrochemical Synthesis of Ammonia. *Catalysis Today*. 2017. V. 286. P. 2-13. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.06.014.
51. **Loney C., Graybill A., Xu C., Renner J., Acharya P., Suttmilller D., Greenlee L., Wiles L., Ayers K., Gellett W.** Exploring Peptide-Bound Catalysts for Electrochemical Ammonia Generation. The 14th Annual NH₃ Fuel Conference. 2017. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://nh3fuelassociation.org/?s=ExploringPeptide-BoundCatalystsforElectrochemicalAmmoniaGeneration>.
52. **Szymanski S., Gellett W.** Nitrogenase Inspired Peptide-Functionalized Catalyst for Efficient, Emission-Free Ammonia Production. The 14th Annual NH₃ Fuel Conference. 2017. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://nh3fuelassociation.org/?s=NitrogenaseInspiredPeptide-FunctionalizedCatalystforEfficient%2CEmission-FreeAmmoniaProduction>.
39. **Renner J.N., Greenlee L.F., Herring A.M., Ayers K.E.** Electrochemical synthesis of ammonia: A low pressure, low temperature approach. *Electrochem. Soc. Interface*. 2015. N 24. P. 51-57. DOI: 10.1149/2.F04152if.
40. **Norskov J., Chen J.** Sustainable Ammonia Synthesis. Roundtable Discussion held on February 18, 2016. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://science.osti.gov/-/media/bes/pdf/reports/2016/SustainableAmmoniaReport.pdf?la=en&hash=893E6E2A17E7108968F2CBF6630FD7DCF5D47B95>.
41. **Szymanski S., Gellett W.** Nitrogenase Inspired Peptide-Functionalized Catalyst for Efficient, Emission-Free Ammonia Production. The 14th Annual NH₃ Fuel Conference. 2017. Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://nh3fuelassociation.org/?s=Szymanski>.
42. **Soloveichik G.** Future of Ammonia Production: Improvement of Haber-Bosch Process or Electrochemical Synthesis? The 14th Annual NH₃ Fuel Conference. 2017. Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://nh3fuelassociation.org/2017/10/01/future-of-ammonia-production-improvement-of-haber-bosch-process-or-electrochemical-synthesis/>.
43. **Hansen J.B.** Solid Oxide Cell Enabled Ammonia Synthesis and Ammonia Based Power Production. The 14th Annual NH₃ Fuel Conference. 2017. Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://nh3fuelassociation.org/?s=Hansen-SolidOxideCell>.
44. **Brown T.** Future Ammonia Technologies: Electrochemical (part 3). Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://ammoniaindustry.com/future-ammonia-technologies-electrochemical-part-3/>.
45. **Wang L., Xia M., Wang H., Huang K., Qian C., Maravelias C.T., Ozin G.A.** Greening Ammonia toward the Solar Ammonia Refinery. *Joule*. 2018. V. 2. N 6. P. 1055-1074. DOI: 10.1016/j.joule.2018.04.017.
46. **Garagounis I., Vourros A., Stoukides D., Dasopoulos D., Stoukides M.** Electrochemical Synthesis of Ammonia: Recent Efforts and Future Outlook. *Membranes (Basel)*. 2019. N9(9). P.112. DOI: 10.3390/membranes9090112.
47. **Zhou F., Azofra L.M., Ali M., Kar M., Simonov A.N., McDonnell-Worth C., Sun C., Zhang X., MacFarlane D.R.** Electro-synthesis of ammonia from nitrogen at ambient temperature and pressure in ionic liquids. *Energy Environ. Sci.* 2017. N 10. P. 2516-2520. DOI: 10.1039/C7EE02716H.
48. **Shipman M.A., Symes M.D.** Recent progress towards the electrosynthesis of ammonia from sustainable resources. *Catalysis Today*. 2017. V. 286. P. 57-68. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.05.008.
49. **Brown T.** Future Ammonia Technologies: Electrochemical (part 1). Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://ammoniaindustry.com/future-ammonia-technologies-electrochemical-part-1/>.
50. **Kyriakou V., Garagounis I., Vasileiou E., Vourros A., Stoukides M.** Progress in the Electrochemical Synthesis of Ammonia. *Catalysis Today*. 2017. V. 286. P. 2-13. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.06.014.
51. **Loney C., Graybill A., Xu C., Renner J., Acharya P., Suttmilller D., Greenlee L., Wiles L., Ayers K., Gellett W.** Exploring Peptide-Bound Catalysts for Electrochemical Ammonia Generation. The 14th Annual NH₃ Fuel Conference. 2017. Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://nh3fuelassociation.org/?s=ExploringPeptide-BoundCatalystsforElectrochemicalAmmoniaGeneration>.
52. **Szymanski S., Gellett W.** Nitrogenase Inspired Peptide-Functionalized Catalyst for Efficient, Emission-Free Ammonia Production. The 14th Annual NH₃ Fuel Conference.

53. **Brown T.** Future Ammonia Technologies: Electrochemical (part 2). Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://ammoniaindustry.com/future-ammonia-technologies-electrochemical-part-2/>.
54. **Milton R.D., Cai R., Abdellaoui S., Leech D., De Lacey A.L., Pita M., Minteer S.D.** Bioelectrochemical Haber–Bosch Process: An Ammonia-Producing H₂/N₂ Fuel Cell. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. 2017. N 56(10). P. 2680-2683. DOI: 10.1002/anie.201612500.
55. **Cinti G., Frattini D., Jannelli E., Desideri U., Bidini G.** Coupling Solid Oxide Electrolyser (SOE) and ammonia production plant. *Appl. Energy*. 2017. V. 192. P. 466-476. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.09.026.
56. **Brown T.** Green ammonia: Haldor Topsoe's solid oxide electrolyzer. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://ammoniaindustry.com/haldor-topsoes-solid-oxide-electrolyzer/>.
57. **Xu G.C., Liu R.Q., Wang J.** Electrochemical synthesis of ammonia using a cell with a Nafion Membrane and SmFe_{0.7}Cu_{0.3-x}Ni_(x)O₃ (x=0-0.3) cathode at atmospheric pressure and lower temperature. *Sci. China Ser. B-Chem*. 2009. N 52. P. 1171. DOI: 10.1007/s11426-009-0135-7.
58. **Lan R., Tao S.W.** Electrochemical Synthesis of Ammonia Directly from Air and Water Using a Li/H/NH₄ Mixed Conducting Electrolyte. *RSC Adv*. 2013. N 3. P. 18016-18021. DOI: 10.1039/C3RA43432J.
59. **Licht S., Cui B.C., Wang B.H., Li F.F., Lau J., Liu S.Z.** Ammonia Synthesis by N₂ and Steam Electrolysis in Molten Hydroxide Suspensions of Nanoscale Fe₂O₃. *Science*. 2014. N 345. P. 637-640. DOI: 10.1126/science.1254234.
60. **Hollevoet L., Ras M.D., Roeffaers M., Hofkens J., Martens J.A.** Energy-Efficient Ammonia Production from Air and Water Using Electrocatalysts with Limited Faradaic Efficiency. *ACS Energy Lett*. 2020. 5. 4. P. 1124-1127. DOI: 10.1021/acsenerylett.0c00455.
61. **McEnaney J.M., Singh A.R., Schwalbe J.A., Kibsgaard J., Lin J.C., Cargnello M., Jaramillo T.F., Norskov J.K.** Ammonia synthesis from N₂ and H₂O using a lithium cycling electrification strategy at atmospheric pressure. *Energy Environ. Sci*. 2017. N 10. P. 1621-1630. DOI: 10.1039/C7EE01126A.
62. **Chen J.G., Crooks R.M., Seefeldt L.C., Bren K.L., Bullcock R.M., Daresbourg M.Y., Holland P.L., Hoffman B., Janik M.J., Jones A.K., Kanatzidis M.G., King P., Lancaster K.M., Lyman S.V., Pfromm P., Schneider W.F., Schrock R.R.** Beyond fossil fuel-driven nitrogen transformations. *Science*. 2018. V. 360. N 6391. eaar6611. DOI: 10.1126/science.aar6611.
63. **Nishibayashi Y.** Recent Progress in Transition-Metal-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen under Ambient Reaction Conditions. *Inorg. Chem*. 2015. N 54. P. 19. 9234-9247. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b0088.
64. **Kuriyama S., Arashiba K., Nakajima K., Matsuo Y., Tanaka H., Ishii K., Yoshizawa K., Nishibayashi Y.** Catalytic transformation of dinitrogen into ammonia and hydrazine by iron-dinitrogen complexes bearing pincer ligand. *Nat. Commun*. 2016. N 7. P. 12181. DOI: 10.1038/ncomms12181.
65. **Stucke N., Flöser B.M., Weyrich T., Tuczec F.** Nitrogen Fixation Catalyzed by Transition Metal Complexes: Recent Developments. *Eur. J. Inorg. Chem*. 2018. V. 2018. N 12. P. 1333-1445. DOI: 10.1002/ejic.201701326.
66. **Mhaske A., Gawad J., Bonde R.** Nitrogen Fixation by Transition Metals: A Review. *Sci. Revs. Chem. Commun*. 2017. N 7. P. 1-11. DOI: 10.1002/ejic.201701326.
2017. Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://nh3fuelassociation.org/?s=NitrogenaseInspiredPeptide-FunctionalizedCatalystforEfficient%2CEmission-FreeAmmoniaProduction>.
53. **Brown T.** Future Ammonia Technologies: Electrochemical (part 2). Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://ammoniaindustry.com/future-ammonia-technologies-electrochemical-part-2/>.
54. **Milton R.D., Cai R., Abdellaoui S., Leech D., De Lacey A.L., Pita M., Minteer S.D.** Bioelectrochemical Haber–Bosch Process: An Ammonia-Producing H₂/N₂ Fuel Cell. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. 2017. N 56(10). P. 2680-2683. DOI: 10.1002/anie.201612500.
55. **Cinti G., Frattini D., Jannelli E., Desideri U., Bidini G.** Coupling Solid Oxide Electrolyser (SOE) and ammonia production plant. *Appl. Energy*. 2017. V. 192. P. 466-476. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.09.026.
56. **Brown T.** Green ammonia: Haldor Topsoe's solid oxide electrolyzer. Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://ammoniaindustry.com/haldor-topsoes-solid-oxide-electrolyzer/>.
57. **Xu G.C., Liu R.Q., Wang J.** Electrochemical synthesis of ammonia using a cell with a Nafion Membrane and SmFe_{0.7}Cu_{0.3-x}Ni_(x)O₃ (x=0-0.3) cathode at atmospheric pressure and lower temperature. *Sci. China Ser. B-Chem*. 2009. N 52. P. 1171. DOI: 10.1007/s11426-009-0135-7.
58. **Lan R., Tao S.W.** Electrochemical Synthesis of Ammonia Directly from Air and Water Using a Li/H/NH₄ Mixed Conducting Electrolyte. *RSC Adv*. 2013. N 3. P. 18016-18021. DOI: 10.1039/C3RA43432J.
59. **Licht S., Cui B.C., Wang B.H., Li F.F., Lau J., Liu S.Z.** Ammonia Synthesis by N₂ and Steam Electrolysis in Molten Hydroxide Suspensions of Nanoscale Fe₂O₃. *Science*. 2014. N 345. P. 637-640. DOI: 10.1126/science.1254234.
60. **Hollevoet L., Ras M.D., Roeffaers M., Hofkens J., Martens J.A.** Energy-Efficient Ammonia Production from Air and Water Using Electrocatalysts with Limited Faradaic Efficiency. *ACS Energy Lett*. 2020. 5. 4. P. 1124-1127. DOI: 10.1021/acsenerylett.0c00455.
61. **McEnaney J.M., Singh A.R., Schwalbe J.A., Kibsgaard J., Lin J.C., Cargnello M., Jaramillo T.F., Norskov J.K.** Ammonia synthesis from N₂ and H₂O using a lithium cycling electrification strategy at atmospheric pressure. *Energy Environ. Sci*. 2017. N 10. P. 1621-1630. DOI: 10.1039/C7EE01126A.
62. **Chen J.G., Crooks R.M., Seefeldt L.C., Bren K.L., Bullcock R.M., Daresbourg M.Y., Holland P.L., Hoffman B., Janik M.J., Jones A.K., Kanatzidis M.G., King P., Lancaster K.M., Lyman S.V., Pfromm P., Schneider W.F., Schrock R.R.** Beyond fossil fuel-driven nitrogen transformations. *Science*. 2018. V. 360. N 6391. eaar6611. DOI: 10.1126/science.aar6611.
63. **Nishibayashi Y.** Recent Progress in Transition-Metal-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen under Ambient Reaction Conditions. *Inorg. Chem*. 2015. N 54. P. 19. 9234-9247. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b0088.
64. **Kuriyama S., Arashiba K., Nakajima K., Matsuo Y., Tanaka H., Ishii K., Yoshizawa K., Nishibayashi Y.** Catalytic transformation of dinitrogen into ammonia and hydrazine by iron-dinitrogen complexes bearing pincer ligand. *Nat. Commun*. 2016. N 7. P. 12181. DOI: 10.1038/ncomms12181.
65. **Stucke N., Flöser B.M., Weyrich T., Tuczec F.** Nitrogen Fixation Catalyzed by Transition Metal Complexes: Recent Developments. *Eur. J. Inorg. Chem*. 2018. V. 2018. N 12. P. 1333-1445. DOI: 10.1002/ejic.201701326.

67. **Kambara S., Hayakawa Y., Inoue Y., Miura T.** Hydrogen Production from Ammonia Using Plasma Membrane Reactor. *J. Sustain. Dev. Energy Water Environ. Syst.* 2016. N 4(2). P. 193-202. DOI: 10.13044/j.sdewes.2016.04.0016.
68. **Li S., Medrano J.A., Hessel V., Gallucci F.** Recent Progress of Plasma-Assisted Nitrogen Fixation Research: A Review. *Processes.* 2018. N 6. P. 248. DOI: 10.3390/pr6120248.
69. **Hawtof R., Ghosh S., Guarr E., Xu C., Sankaran R.M., Renner J.** Catalyst-free, highly selective synthesis of ammonia from nitrogen and water by a plasma electrolytic system. *Sci. Adv.* 2019. N 5. eaat5778. DOI: 10.1126/sciadv.aat5778.
70. **Bruni G., Rizzello C., Santucci A., Alique D., Incelli M., Tosti S.** On the energy efficiency of hydrogen production processes via steam reforming using membrane reactors. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. N 2. P. 988-999. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.095.
71. **Fuerst T., Lundin S., Zhang Z., Liguori S., Way D., Wolden C.** Dense Metallic Membrane Reactor Synthesis of Ammonia at Moderate Conditions and Low Cost. The 14th Annual NH₃ Fuel Conference. 2017. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://nh3fuelassociation.org/2017/10/01/dense-metallic-membrane-reactor-synthesis-of-ammonia-at-moderate-conditions-and-low-cost/>.
72. **Michalsky R., Avram A., Peterson B., Pfromm P., Peterson A.** Chemical looping of metal nitride catalysts: Low-pressure ammonia synthesis for energy storage. *Chem. Sci.* 2015. N 6. P. 3965-3974. DOI: 10.1039/C5SC00789E.
73. **Pfromm P., Heidlage M., Liu B., Shan N., Chikan V., Luo H., Flesher N.** Nitride-Based Step Catalysis for Ammonia Synthesis at Atmospheric Pressure. The 14th Annual NH₃ Fuel Conference. 2017. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://nh3fuelassociation.org/?s=Nitride-BasedStepCatalysis>.
74. **Zhang S., Zhao Y., Shi R., Waterhouse G.I.N., Zhang T.** Photocatalytic ammonia synthesis: Recent progress and future. *Energy Chem.* 2019. V. 1. N 2. P. 100013. DOI: 10.1016/j.enchem.2019.100013.
75. **Brown T.** Future Ammonia Technologies: Plasmas, Membranes, Redox. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://ammoniaindustry.com/future-ammonia-technologies-plasma-membrane-redox/>.
76. **Bartel C.J., Rumpitz J.R., Holder A.M., Weimer A.W., Musgrave C.B.** Screening Binary Redox Pairs for Solar Thermochemical Ammonia Synthesis Using Machine Learned Predictions of Gibbs Formation Energies at Finite Temperatures. The 14th Annual NH₃ Fuel Conference. 2017. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://nh3fuelassociation.org/?s=Screening-BinaryRedoxPairsforSolar>.
77. **Hong J., Aramesh M., Shimoni O., Seo D.H., Yick S., Greig A., Charles C., Prawer S., Murphy A.B.** Plasma Catalytic Synthesis of Ammonia Using Functionalized-Carbon Coatings in an Atmospheric-Pressure Non-equilibrium Discharge. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2016. N 36. P. 917-940. DOI: 10.1007/s11090-016-9711-8.
78. **Akay G., Zhang K.** Process Intensification in Ammonia Synthesis Using Novel Coassembled Supported Microporous Catalysts Promoted by Nonthermal Plasma. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. N 56 (2). P. 457-468. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02053.
79. **Rouwenhorst K.H.R., Kim H., Lefferts L.** Vibrationally Excited Activation of N₂ in Plasma-Enhanced Catalytic Ammonia Synthesis: A Kinetic Analysis. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019. N 7 (20). P. 17515-17522. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b04997.
66. **Mhaske A., Gawad J., Bonde R.** Nitrogen Fixation by Transition Metals: A Review. *Sci. Revs. Chem. Commun.* 2017. N 7. P. 1-11. DOI: 10.1002/ejic.201701326.
67. **Kambara S., Hayakawa Y., Inoue Y., Miura T.** Hydrogen Production from Ammonia Using Plasma Membrane Reactor. *J. Sustain. Dev. Energy Water Environ. Syst.* 2016. N 4(2). P. 193-202. DOI: 10.13044/j.sdewes.2016.04.0016.
68. **Li S., Medrano J.A., Hessel V., Gallucci F.** Recent Progress of Plasma-Assisted Nitrogen Fixation Research: A Review. *Processes.* 2018. N 6. P. 248. DOI: 10.3390/pr6120248.
69. **Hawtof R., Ghosh S., Guarr E., Xu C., Sankaran R.M., Renner J.** Catalyst-free, highly selective synthesis of ammonia from nitrogen and water by a plasma electrolytic system. *Sci. Adv.* 2019. N 5. eaat5778. DOI: 10.1126/sciadv.aat5778.
70. **Bruni G., Rizzello C., Santucci A., Alique D., Incelli M., Tosti S.** On the energy efficiency of hydrogen production processes via steam reforming using membrane reactors. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. N 2. P. 988-999. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.095.
71. **Fuerst T., Lundin S., Zhang Z., Liguori S., Way D., Wolden C.** Dense Metallic Membrane Reactor Synthesis of Ammonia at Moderate Conditions and Low Cost. The 14th Annual NH₃ Fuel Conference. 2017. Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://nh3fuelassociation.org/2017/10/01/dense-metallic-membrane-reactor-synthesis-of-ammonia-at-moderate-conditions-and-low-cost/>.
72. **Michalsky R., Avram A., Peterson B., Pfromm P., Peterson A.** Chemical looping of metal nitride catalysts: Low-pressure ammonia synthesis for energy storage. *Chem. Sci.* 2015. N 6. P. 3965-3974. DOI: 10.1039/C5SC00789E.
73. **Pfromm P., Heidlage M., Liu B., Shan N., Chikan V., Luo H., Flesher N.** Nitride-Based Step Catalysis for Ammonia Synthesis at Atmospheric Pressure. The 14th Annual NH₃ Fuel Conference. 2017. Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://nh3fuelassociation.org/?s=Nitride-Based-StepCatalysis>.
74. **Zhang S., Zhao Y., Shi R., Waterhouse G.I.N., Zhang T.** Photocatalytic ammonia synthesis: Recent progress and future. *Energy Chem.* 2019. V. 1. N 2. P. 100013. DOI: 10.1016/j.enchem.2019.100013.
75. **Brown T.** Future Ammonia Technologies: Plasmas, Membranes, Redox. Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://ammoniaindustry.com/future-ammonia-technologies-plasma-membrane-redox/>.
76. **Bartel C.J., Rumpitz J.R., Holder A.M., Weimer A.W., Musgrave C.B.** Screening Binary Redox Pairs for Solar Thermochemical Ammonia Synthesis Using Machine Learned Predictions of Gibbs Formation Energies at Finite Temperatures. The 14th Annual NH₃ Fuel Conference. 2017. Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://nh3fuelassociation.org/?s=Screening-BinaryRedoxPairsforSolar>.
77. **Hong J., Aramesh M., Shimoni O., Seo D.H., Yick S., Greig A., Charles C., Prawer S., Murphy A.B.** Plasma Catalytic Synthesis of Ammonia Using Functionalized-Carbon Coatings in an Atmospheric-Pressure Non-equilibrium Discharge. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2016. N 36. P. 917-940. DOI: 10.1007/s11090-016-9711-8.
78. **Akay G., Zhang K.** Process Intensification in Ammonia Synthesis Using Novel Coassembled Supported Microporous Catalysts Promoted by Nonthermal Plasma. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. N 56 (2). P. 457-468. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02053.

80. **Barboun P.M., Hicks J.C.** Unconventional Catalytic Approaches to Ammonia Synthesis. *Annual Rev. Chem. Biomolec. Eng.* 2020. V. 11. P. 503-521. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-092319-080240.
81. Energy Technology Perspectives 2017. IEA. Paris. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://www.iea.org/reports/energy-technology-perspectives-2017>.
82. **Brown T.** The International Energy Agency's scenarios for renewable ammonia. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://ammoniaindustry.com/the-international-energy-agencys-scenarios-for-renewable-ammonia/2017>.
83. **Brown T.** IEA calls for renewable hydrogen and carbon-free ammonia. Дата обращения 26.08.2020. Режим доступа: <https://ammoniaindustry.com/iea-calls-for-renewable-hydrogen-and-carbon-free-ammonia/2017>.
84. **Кузьминых М.М., Пантелеева В.В., Шейн А.Б.** Катодное выделение водорода на дисилициде железа. I. Щелочная среда. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 1. С. 38-45. DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5745.
85. **Кузьминых М.М., Пантелеева В.В., Шейн А.Б.** Катодное выделение водорода на дисилициде железа. II. Кислая среда. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 2. С. 59-64. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5750.
86. **Colli A.N., Girault H.H., Battistel A.** Non-Precious Electrodes for Practical Alkaline Water Electrolysis. *Materials (Basel, Switzerland).* 2019. N 12(8). P. 1336. DOI: 10.3390/ma12081336.
87. **Zayat B., Mitra D., Narayanan S.R.** Inexpensive and Efficient Alkaline Water Electrolyzer with Robust Steel-Based Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. N 11. DOI: 10.1149/1945-7111/aba792.
88. **Mayerhöfer B., McLaughlin D., Böhm T., Hegelheimer M., Seeberger D., Thiele S.** Bipolar Membrane Electrode Assemblies for Water Electrolysis. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020. 3. 10. P. 9635–9644. DOI: 10.1021/acsaem.0c01127.
79. **Rouwenhorst K.H.R., Kim H., Lefferts L.** Vibrationally Excited Activation of N₂ in Plasma-Enhanced Catalytic Ammonia Synthesis: A Kinetic Analysis. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019. N 7 (20). P. 17515-17522. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b04997.
80. **Barboun P.M., Hicks J.C.** Unconventional Catalytic Approaches to Ammonia Synthesis. *Annual Rev. Chem. Biomolec. Eng.* 2020. V. 11. P. 503-521. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-092319-080240.
81. Energy Technology Perspectives 2017. IEA. Paris. Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://www.iea.org/reports/energy-technology-perspectives-2017>.
82. **Brown T.** The International Energy Agency's scenarios for renewable ammonia. Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://ammoniaindustry.com/the-international-energy-agencys-scenarios-for-renewable-ammonia/2017>.
83. **Brown T.** IEA calls for renewable hydrogen and carbon-free ammonia. Date of the address 26.08.2020. Access mode: <https://ammoniaindustry.com/iea-calls-for-renewable-hydrogen-and-carbon-free-ammonia/2017>.
84. **Kuzminykh M.M., Panteleeva V.V., Shein A.B.** Cathodic hydrogen evolution on iron disilicide. I. Alkaline solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.].* 2019. V. 62. N 1. P. 38-45. DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5745.
85. **Kuzminykh M.M., Panteleeva V.V., Shein A.B.** Cathodic hydrogen evolution on iron disilicide. II. Acidic solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.].* 2019. V. 62. N 2. P. 59-64. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5750.
86. **Colli A.N., Girault H.H., Battistel A.** Non-Precious Electrodes for Practical Alkaline Water Electrolysis. *Materials (Basel, Switzerland).* 2019. N 12(8). P. 1336. DOI: 10.3390/ma12081336.
87. **Zayat B., Mitra D., Narayanan S.R.** Inexpensive and Efficient Alkaline Water Electrolyzer with Robust Steel-Based Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. N 11. DOI: 10.1149/1945-7111/aba792.
88. **Mayerhöfer B., McLaughlin D., Böhm T., Hegelheimer M., Seeberger D., Thiele S.** Bipolar Membrane Electrode Assemblies for Water Electrolysis. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020. 3. 10. P. 9635–9644. DOI: 10.1021/acsaem.0c01127.

Поступила в редакцию 07.09.2020

Принята к опубликованию 20.11.2020

Received 07.09.2020

Accepted 20.11.2020