

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

На тему: «Повышение эффективности узла синтеза карбамида на ПАО
«ТольяттиАзот»»

Студент

М.А. Школьная

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., О.С. Авдякова

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

Консультант

И.Ю. Усатова

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

Тольятти 2020

Аннотация

Данная дипломная работа посвящена разработке путей повышения эффективности узла синтеза карбамида на ПАО «ТольяттиАзот». Выпускная работа состоит из пояснительной записки на 42 страницах, введения, теоретической и технологической частей, включающих 14 рисунков, 7 таблиц, списка из 25 ссылок, включающего 11 иностранных источников.

Объектом дипломной работы является установка синтеза карбамида на ПАО «Тольяттиазот».

В литературном обзоре рассмотрены химизм и физико-химические основы процесса синтеза карбамида. Описана технологическая схема получения карбамида и особенности технического оснащения процесса. Выбрано техническое решение по повышению эффективности узла синтеза карбамида путем модернизации реактора синтеза. Проведены расчеты материального и теплового баланса модернизированного реактора синтеза карбамида. Дан конструкторский расчет вихревого смесителя.

Для повышения эффективности работы узла синтеза карбамида предложена модернизация конструкции реактора синтеза. Сущность модернизации заключается в размещении в нижней части реактора вихревого смесителя реакционных потоков с целью увеличения поверхности контакта газовой и жидкостной фаз, т.е. увеличения реакционного объема. Установка вихревого смесителя устраняет мертвые зоны на дне реактора, что увеличивает полезный объем для реакции. Эти два фактора приводят к увеличению коэффициента конверсии CO_2 в реакторе синтеза и снижению энергозатрат на дистилляционных секциях. Установка вихревого смесителя дает повышение коэффициента конверсии CO_2 в реакторе синтеза карбамида на 0,5-1,5% в зависимости от технологии процесса.

Abstract

This thesis is devoted to the development of ways to increase the efficiency of the carbamide synthesis unit at PJSC TogliattiAzot. The final work consists of an explanatory note on 42 pages, introduction, theoretical and technological parts, including 14 figures, 7 tables, a list of 25 links, including 11 foreign sources.

The object of the thesis is the installation of carbamide synthesis at PJSC Tolyattiazot.

The literature review reviews the chemistry and physicochemical foundations of the carbamide synthesis process. The technological scheme for producing carbamide and the features of the technical equipment of the process are described. A technical solution was chosen to increase the efficiency of the carbamide synthesis unit by modernizing the synthesis reactor. The calculations of the material and heat balance of the modernized carbamide synthesis reactor are carried out. The design calculation of the vortex mixer is given.

To improve the efficiency of the carbamide synthesis unit, a modernization of the synthesis reactor design is proposed. The essence of modernization is to place reaction streams in the lower part of the reactor of a vortex mixer in order to increase the contact surface of the gas and liquid phases, i.e. increase in reaction volume. Installation of a vortex mixer eliminates dead zones at the bottom of the reactor, which increases the useful volume for the reaction. These two factors lead to an increase in the CO₂ conversion coefficient in the synthesis reactor and a decrease in energy consumption at the distillation sections. Installation of a vortex mixer gives an increase in the coefficient of conversion of CO₂ in the carbamide synthesis reactor by 0.5-1.5%, depending on the process technology.

Содержание

Введение.....	5
1 Теоретическая часть	7
1.1 Химизм процесса получения карбамида.....	7
1.2 Физико-химические основы процесса синтеза карбамида.....	8
1.3 Характеристика сырья и продуктов процесса.....	14
1.4 Описание технологии получения карбамида ПАО «ТольяттиАзот».....	16
1.5 Особенности технического оснащения процесса.....	19
1.5 Аналитический контроль процесса.....	24
2 Технологическая часть.....	25
2.1 Выбор способы модернизации процесса.....	25
2.2 Материальный баланс модернизированного реактора.....	29
2.3 Тепловой баланс процесса.....	35
2.3 Расчет вихревого смесителя.....	38
Заключение.....	42
Список используемых источников.....	43

Введение

Карбамид (мочевина) среди азотных удобрений занимает второе место по объему производства после аммиачной селитры. Рост производства карбамида обусловлен широкой сферой его применения в сельском хозяйстве. Он обладает большой устойчивостью к выщелачиванию по сравнению с другими азотными удобрениями, т.е. менее подвержен вымыванию из почвы, менее гигроскопичен, может применяться не только как удобрения, но и в качестве добавки к корму крупного рогатого скота. Карбамид, кроме того, широко используется для получения сложных удобрений, удобрений с регулируемым сроком действия, а также для получения пластмасс, клеев, лаков и покрытий.

Тенденцией последних лет стало наращивание мощностей по производству карбамида в развивающихся странах и их сокращение в развитых. В настоящее время основная доля мощностей (более 85%) сосредоточена в развивающихся регионах мира. Так, за последнее десятилетие в Азии мощности выросли почти на 8 млн. тонн — до 40 млн. тонн, в основном за счет строительства новых установок в Индии, а также в Пакистане и Индонезии. В Китае за этот же период мощности удвоились.

В последние годы достигнут значительный прогресс в области исследований синтеза карбамида, и во всем мире наблюдается увеличение производства карбамида за счет реконструкции реактора синтеза.

Одним из крупнейших предприятий по производству карбамида в Российской Федерации является ПАО «ТольяттиАзот».

Целью представленной бакалаврской работы является повышение эффективности узла синтеза карбамид на ПАО «ТольяттиАзот».

Задачи работы:

1) Изучить химизм процесса и основные физико-химические закономерности;

2) Представить описание существующей технологии, реализованной на производстве ПАО «ТольяттиАзот»;

4) Изучить оборудование, применяемое на стадии синтеза, особенности конструкции реакционных аппаратов синтеза карбамида;

5) Предложить вариант модернизации существующей конструкции реактора с целью увеличения конверсии исходных реагентов;

7) Произвести расчеты материального и теплового балансов процесса;

8) Произвести расчет предлагаемой конструкции.

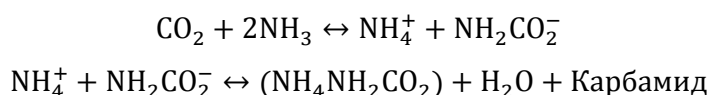
1 Теоретическая часть

1.1 Химизм процесса получения карбамида

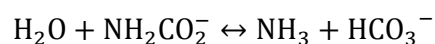
Реактор синтеза мочевины представляет собой парожидкостную гетерогенную реакционную систему. На всем протяжении реактора присутствуют паровая и жидкая фазы. Парообразная фаза содержит свободный CO_2 , NH_3 , некоторое количество воды, инертные вещества. Жидкая фаза в основном содержит NH_3 , аммоний карбамат, бикарбонат, мочевины, воду.

Реактивы постепенно переходят из паровой фазы в жидкую, где CO_2 реагирует с NH_3 , образуя карбамат, мочевины и воду.

Как только мочевины и вода выделяются, количество жидкой фазы увеличивается, и, как следствие, количество паровой фазы уменьшается; CO_2 , NH_3 , (и H_2O) непрерывно переходят из одной фазы в другую. Мочевина переходит в жидкую фазу в соответствии со следующей схемой обратимых химических реакций:



Важная побочная реакция завершает систему основных реакций, происходящих в жидкой фазе:



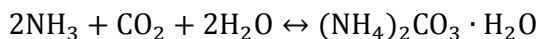
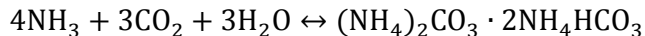
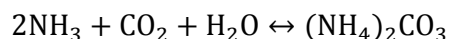
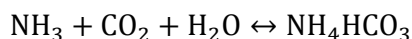
Реакция 1 сильно экзотермическая, в то время как реакции 2 и 3 являются эндотермическими. В реакциях 1 и 3 задействованы ионы: поэтому они настолько быстры в обоих направлениях, что можно считать, что они находятся в равновесии.

На границе раздела пар-жидкость устанавливается фазовое равновесие:



Это означает, что на границе раздела химическая активность жидкофазных компонентов CO_2 , NH_3 и H_2O равна активности этих же компонентов в газовой фазе. Более того, поскольку концентрация свободного диоксида в жидкой фазе чрезвычайно низкая, образование карбамата можно рассматривать как непосредственно происходящее на границе раздела между газообразным CO_2 и жидким свободным NH_3 [1, 2].

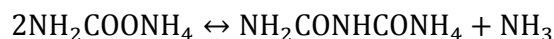
В реакторе синтеза карбамида протекают следующие побочные реакции:



1.2 Физико-химические основы процесса синтеза карбамида

Конверсия диоксида углерода обычно составляет порядка 50-80%. Данный показатель увеличивается с увеличением температуры и соотношения NH_3/CO_2 и уменьшается с увеличением соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$.

Процесс производства карбамида, схематически показанный на рисунке 1, предназначен для максимизации этих реакций при одновременном подавлении реакции образования биурета:



Данная реакция нежелательна не только потому, что она снижает выход карбамида, но и потому, что биурет сжигает листья растений. Это означает, что мочевины с высоким содержанием биурета не подходит для использования в качестве удобрения. Структура такого соединения показана на рисунке 2.

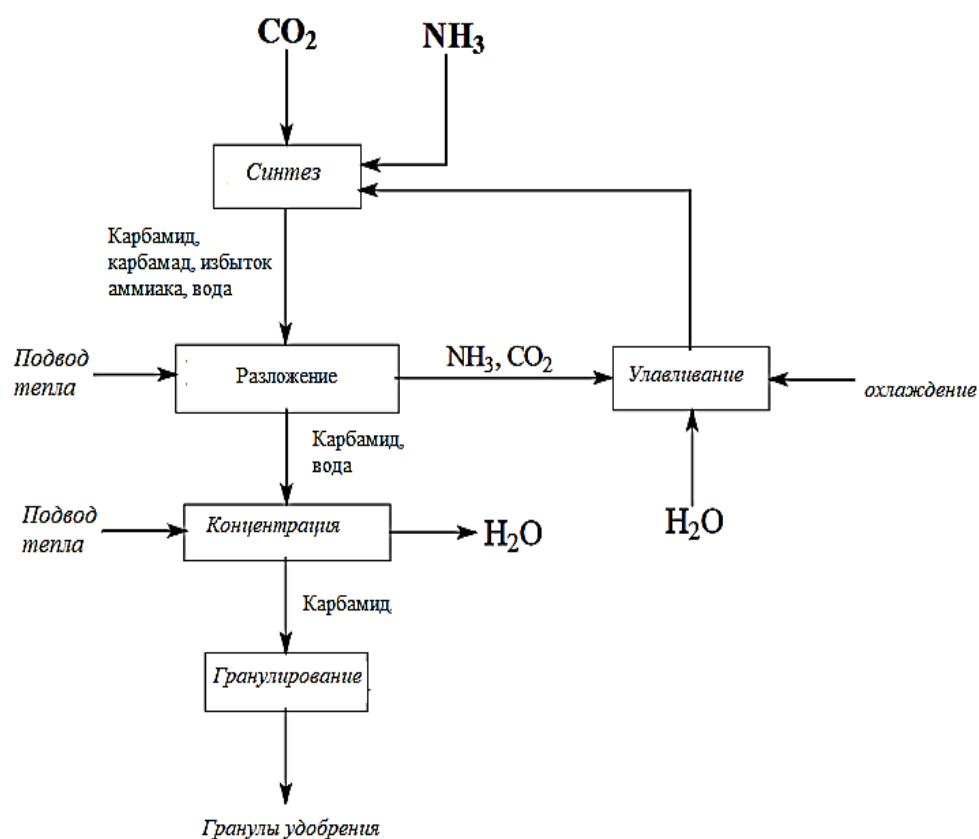


Рисунок 1 – Схематичное представление процесса получения карбамида [3]

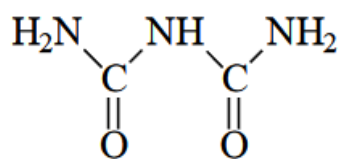


Рисунок 2 – Структура биурета

Аммиак и диоксид углерода преобразуется в мочевины через карбамат аммония при давлении 14 МПа и температуре около 180°C. Применяемое в нем молярное соотношение аммиак : диоксид составляет 2,95-4. Это приводит к конверсии CO₂ примерно на 60-65% и NH₃ на 41% [4].

На рисунке 3 представлена зависимость мольного соотношения компонентов реакционной смеси от количества тарелок в реакторе синтеза.

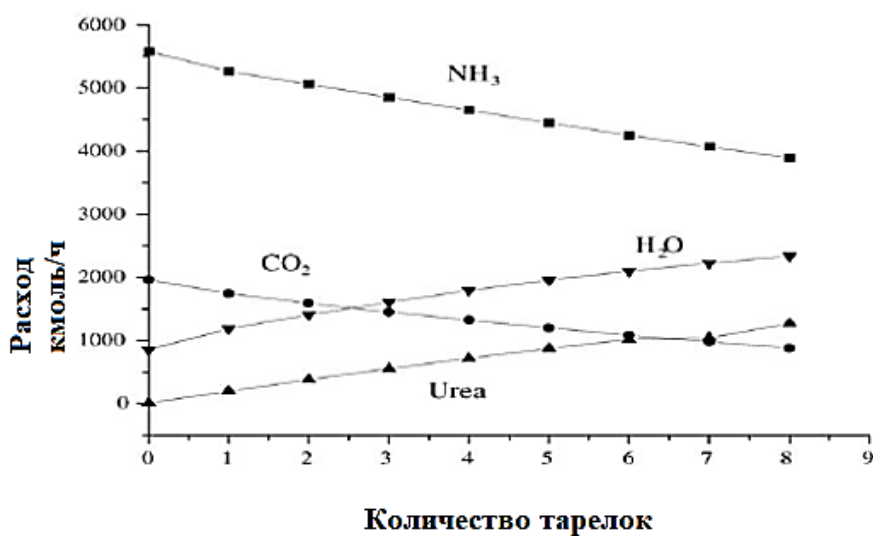


Рисунок 3 – Зависимость состава реакционной смеси от числа тарелок в реакторе [5]

Зависимость конверсии диоксида углерода от температуры представлен на рисунке 4.

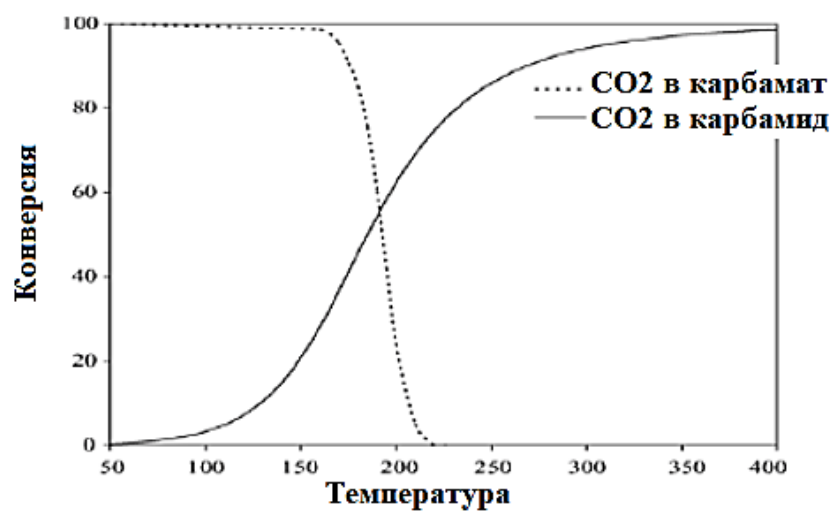


Рисунок 4 – Селективность процесса по карбамиду ил карбамату от температуры

Зависимость конверсии карбамата аммония от времени при стехиометрическом соотношении реагентов представлена на рисунке 5.

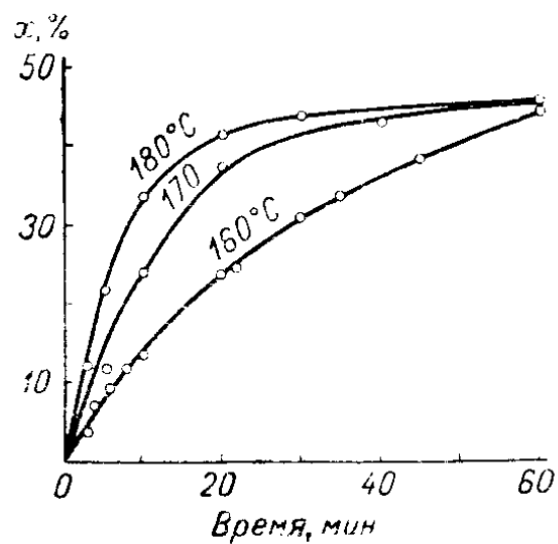


Рисунок 5 - Зависимость конверсии карбамата аммония от времени при стехиометрическом соотношении реагентов [6]

Большое значение на показатели процесса оказывает строение реактора и применяемых тарелок. Так, на рисунке 6 показана зависимость степени конверсии диоксида углерода от удельной производительности стадии синтеза при применении различных конструкций реактора.

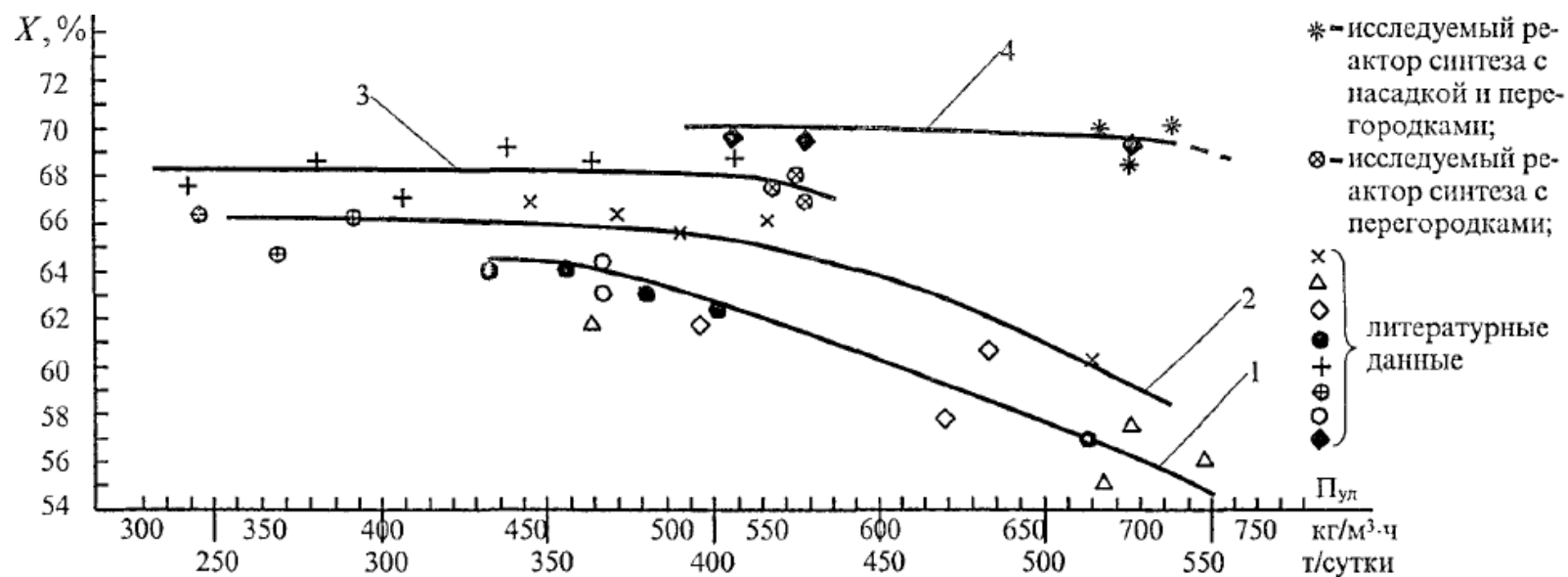
Процесс синтеза карбамида является двухфазным, т.е. в реакторе присутствует и жидкая и газовая фазы. В связи с этим кинетика процесса и механизм плохо изучены. Все кинетические зависимости, приведенные в литературе, получены на условии однофазного протекания процесса.

Основные этапы образования карбамида:

- CO_2 и NH_3 транспортируются из паровой фазы в жидкость;
- на границе раздела пар-жидкость газообразный CO_2 реагирует с содержащим жидкости NH_3 , образуя карбамат (и бикарбонат - относительное количество в зависимости от межфазной водной концентрации).

На границе раздела пар-жидкость поддерживается локальное равновесие между двумя фазами. При этом вырабатывается тепло реакции, а затем повышается температура границы раздела фаз.

- Карбамат (и вырабатываемое тепло) транспортируется в основную массу жидкой эмульсии, а оттуда - в чистую жидкофазную массу. В этих двух случаях происходит более медленная реакция карбамата в мочевины. Таким образом, значительная часть общего времени пребывания в реакторе обосновывается необходимостью достижения максимального количества, совместимого с условиями эксплуатации паров, транспортируемых в жидкую фазу. Оптимальное преобразование в мочевины, по сути, может быть получено только на основе этого условия.



1 – реактор без насадок, перегородок и тарелок; 2 – реактор с шестью перегородками; 3 – с 10 перегородками; 4 – с насадкой и 10 перегородками

Рисунок 6 – Конверсия углерода от производительности стадии [7]

1.3 Характеристика сырья и продуктов процесса

Карбамид, производимый ПАО «ТольяттиАзот», должен быть изготовлен в соответствии с требованиями действующего технологического регламента и соответствовать требованиям ГОСТа 2081-92 Е. В таблице 1 представлены основные характеристики производимого карбамида высшего сорта «Б».

Таблица 1 – Физико-химические характеристики гранул карбамида высшего сорта марки «Б»

Показатель	Значение	Единица измерения
Содержание азота, не менее	46,2	% мас.
Содержание биурета, не более	1,4	% мас.
Содержание влаги, не более		
- при высушивании	0,3	% мас.
- по методу Фишера	0,6	% мас.
Фракционный состав:		
- гранулы 1-4 мм, не менее	94	% мас.
- гранулы 2-4 мм, не менее	-	% мас.
- гранулы 0-1 мм, не более	5	% мас.
- гранулы более 6 мм, не более	отс.	% мас.
Прочность гранул	0,3	кгс/гранула

Характеристики диоксида углерода и аммиака, применяемые в процессе синтеза карбамида ПАО «ТольяттиАзот» представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства используемого сырья

Наименование сырья	Обозначение стандарта	Показатели, обязательные к проверке	Нормы
Аммиак жидкий синтетический	ГОСТ 6221-90 «Б»	Содержание аммиака, % об. не менее Содержание влаги, % об. Концентрация масла, мг/дм ³ не более Концентрация железа, мг/дм ³ не более	99,6 0,2-0,4 8 2
Диоксид углерода газообразный	Действующий технологический регламент	Содержание диоксида углерода, % об. не менее Содержание сернистых соединений, мг/м ³ не более Содержание горючих компонентов, % об. не более Температура потока, не более °С Давление, кПа	98 1 0,05 45 2,0

1.4 Описание технологии получения карбамида ПАО «ТольяттиАзот»

От компрессора 1 двуокись углерода (CO_2), через буфер 11, и смесь карбамата аммония с аммиаком поступает в реактор 3 (нижняя часть) от эжектора 2 (рис. 7) .

Реактор 3 – цилиндрический вертикальный аппарат, футеровка - нержавеющей сталью (молибденистой) с 14–ми тарелками для смешивания реакционной смеси.

В отпарную колонну 4 (верхняя часть) поступают продукты реакции ($T=180-189\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Отпарная колонна 4 – теплообменник пленочного типа кожухотрубный, вертикальный, трубное пространство футерованное титаном.

В колонну дистилляции среднего давления из нижней части колонны 4 отводится раствор карбамида.

В конденсатоотводчик 5 из кожуха колонны 4 сливается конденсат. В колонну 4 возвращается пар, выделяющийся из конденсата, а также конденсат, подающийся в подогреватель колонны дистилляции как теплоноситель. В конденсатор карбамата 6 (межтрубное пр-во) – оставшаяся часть.

Из верхней части отпарной колонны 4 в смеситель 7 направляются газы дистилляции ($T=185-200\text{ }^{\circ}\text{C}$) для смешивания с раствором углеаммонийных солей. Смесь после этого поступает в конденсатор карбамата 8 (трубное пр-во), а затем в конденсатор карбамата 6 (трубное пр-во). Конденсаторы – кожухотрубные теплообменники горизонтальные двухходовые, с кожухами, заполненными конденсатом. Абсорбция газов в растворе УАС происходит при $T=155-165\text{ }^{\circ}\text{C}$ в трубках конденсаторов. Карбамат аммония образуется за счет конденсации газов.

Для получения насыщенного пара давлением 0,33-0,45 МПа (3,3-4,5 кгс/см²) используется тепло конденсации и абсорбции.

В конденсатор 6 подается конденсат для образования пара, через перегородку переливается конденсат (неиспарившаяся часть). Постоянный уровень обеспечивается в зоне труб и поступает в конденсатор 8 самотеком.

В сеть пара низкого давления поступает, образовавшийся в конденсаторах пар. При наличии аммиака в паре срабатывает сигнализация. Через штуцер сливной конденсатора 8 и перегородку отводится неиспарившийся конденсат в сеть конденсата низкого давления. Автоматически регулируется уровень после перегородки конденсатора 8.

В сепаратор 9 направляется из конденсатора 6 карбамат аммония ($T=150-160\text{ }^{\circ}\text{C}$) отделяющийся от газов, который подается в реактор 3 эжектором 2.

Аппараты дистилляции высокого давления имеют единую систему автоматического контроля состояния футеровки. От всех аппаратов азот подается в штуцера системы контроля, в 2 коллектора. Автоматический газоанализатор установлен на сбросе азота в атмосферу из коллекторов.

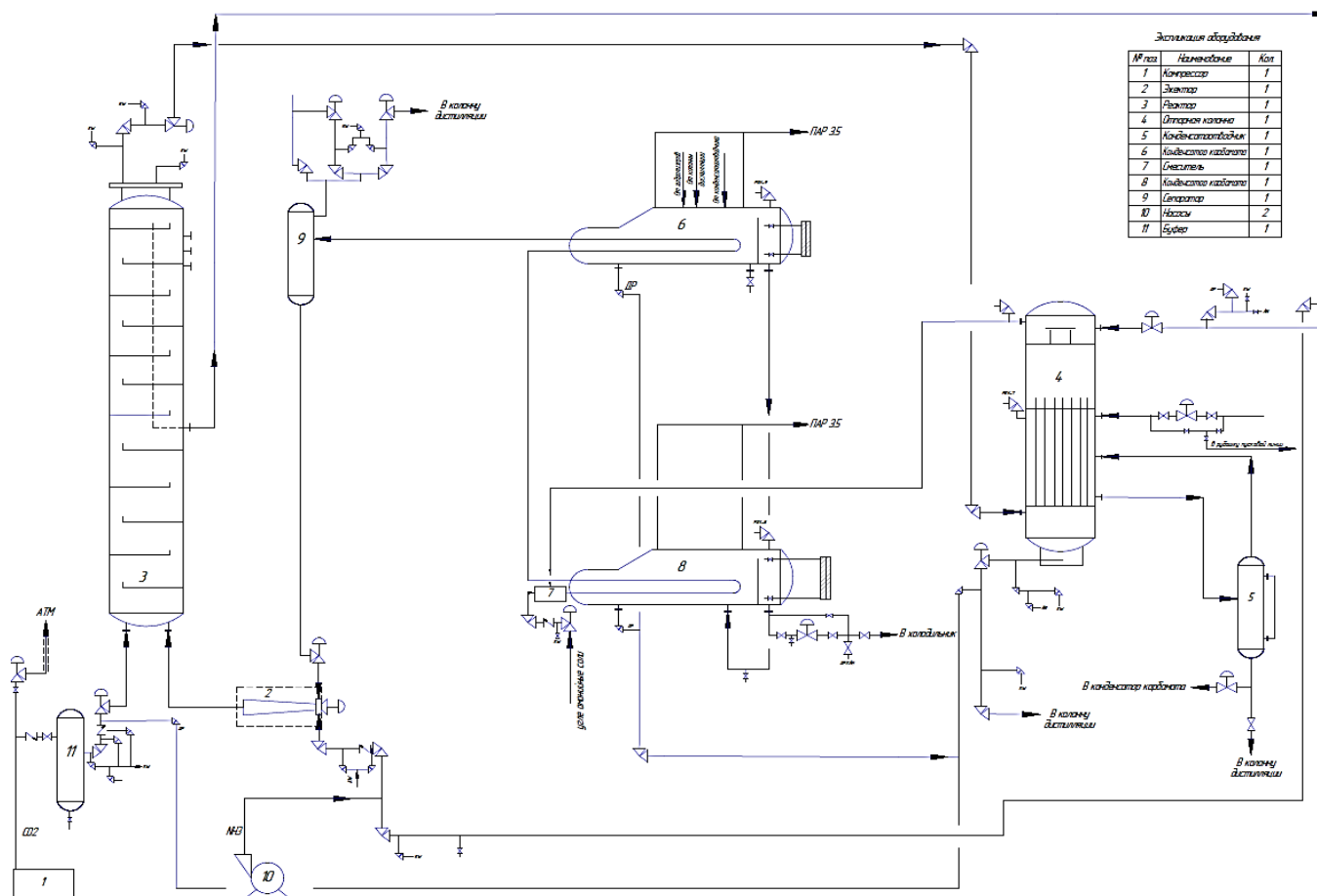


Рисунок 7 – Технологическая схема получения карбамида ПАО «ТольяттиАзот»

1.5 Особенности технического оснащения процесса

Характеристика реактора, используемого на предприятии ПАО «ТольяттиАзот» представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристика реактора синтеза карбамида [8]

Наименование оборудования, назначение	Материал	Техническая характеристика
Реактор для образования плава карбамида	Углеродистая сталь, футерованная нержавеющей сталью	Вертикальный аппарат высокого давления с П-образными тарелками. Количество тарелок – 14. Диаметр 2305 мм; Высота 38500 мм. Среда: плав карбамида, карбамат, диоксид углерода, аммиак. Давление рабочее: 140-165 кгс/см ² ; Температура рабочая: 170-189°C.

При реконструкции установки по производству мочевины, в большинстве случаев, удельный объем реакции уменьшается. В результате время пребывания раствора мочевины в реакторе будет уменьшаться и, следовательно, эффективность реактора снизится, однако, за счет изменения внутренних элементов реактора (с использованием тарелок другого типа) эффективность в реакторе может быть повышена.

Раньше на заводах по производству карбамида использовались два типа лотков (рисунок 8).

Тип А: Под каждым лотком пары и жидкость отделяются; жидкость затем вынуждена проходить через внешнее кольцевое пространство между краем лотка и внутренней стенкой реактора. После образования сплошного слоя под лотком пары пересекают его перфорированную часть, образуя новую колонну пузырьков. Чистая жидкость увлекается и затем высвобождается, образуя крупногабаритные пузыри. Однако обмен между жидкостью и паром не является оптимальным по следующим причинам:

- Часть жидкости, пересекающая внешнее кольцевое пространство, может переходить к следующему лотку без тщательного смешивания с паровой фазой;

- Скорость потоков вихрей, пересекающих внутреннюю часть эмульсии, может быть очень низкой, что приводит к низкой эффективности конвективного транспорта. Чем больше вихрь, тем больше область низких скоростей.

Тип В: В этом случае одновременное прохождение газа и жидкости через отверстия невозможно. Поток газа/жидкости через отверстия лотков становится прерывистым; под днищем лотка образуется определенный слой газа, высвобождающий большой поток пузырьков, за которым следует непрерывная пульсация потока жидкости. Кроме того, в этом случае перемешивание между жидкостью и парами не является оптимальным, так как:

- Пузырьки достаточно большие и могут коалесцироваться в более крупные пузырьки задолго до того, как они достигнут следующего лотка, что еще больше уменьшает границу раздела газа и жидкости;

- Поток пузырьков в значительной степени остается отделенным от жидкой фазы, и поэтому рециркуляция в них не может происходить.

С 2001 г. появился новый тип лотков, который повышает эффективность реактора и, таким образом, приводит к экономии расхода пара высокого давления. Такие лотки называются сифонными струйными насосами (рисунок 9). Принцип действия сифонного насоса заключается в том, что внутри дефлекторных пластин газ высвобождается, а циркуляционный поток индуцируется разницей в плотности. Сифонный струйный насос состоит из нескольких частей. Сам поддон представляет собой обычный поддон, и в нем просверливаются отверстия для газа в центре. Вокруг этого отверстия расположена опорная планка, ведущая газ в юбку. Над лотком устанавливается юбка, которая обеспечивает подъем газа в центре отсека.

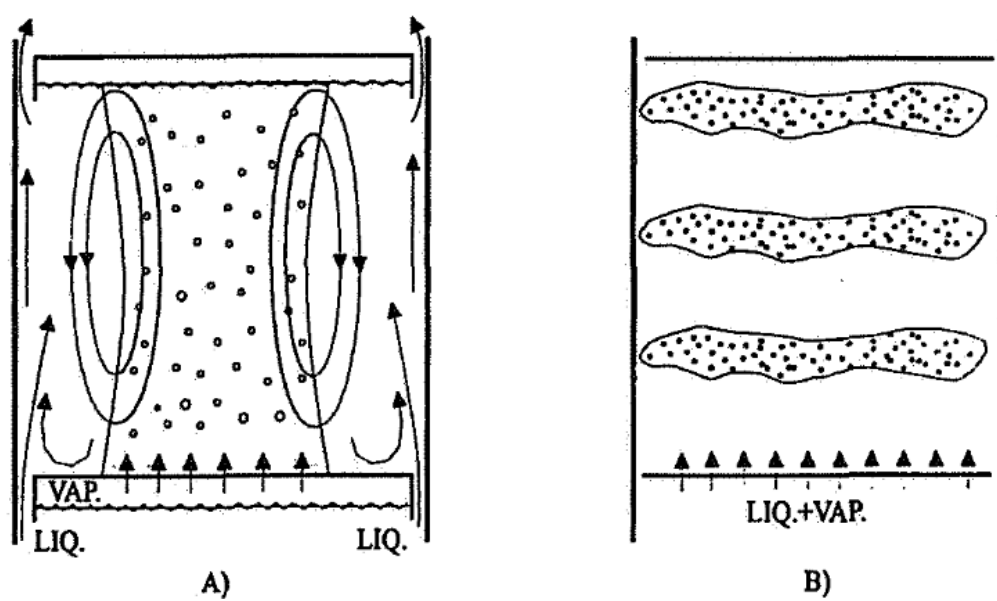


Рисунок 8 – Типы используемых тарелок в реакторе синтеза карбамида

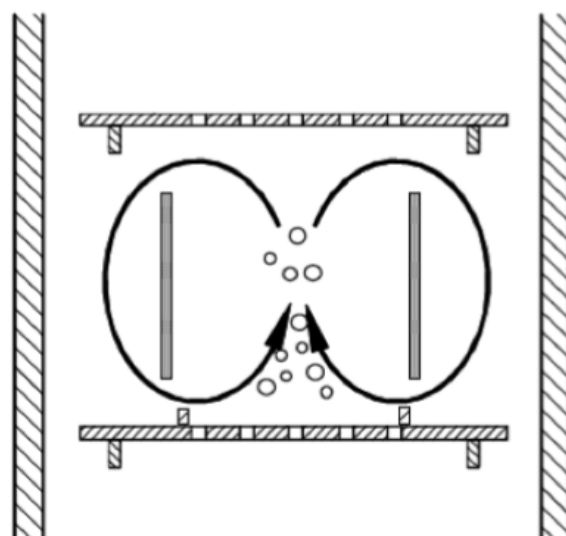


Рисунок 9– Сифонный струйный насос

Разработаны более эффективные конструкции тарелок для повышения скорости передачи массы и энергии, которые улучшают геометрию лотка, реализуя лучшие схемы контакта фаз, уменьшая длину пути вихрей потоков в эмульсии.

Тарелки (рисунок 10) состоят из нескольких П-образных лунок с большими перфорациями для прохода жидкости на нижних участках и малыми для прохода газа на наклонных и верхних участках. Благодаря этой уникальной конструкции образуются очень маленькие пузырьки, и, как следствие, получается очень высокая поверхность для массы и теплопередачи. Это преимущество сочетается с очень высокой эффективностью смешивания паров и жидкости.

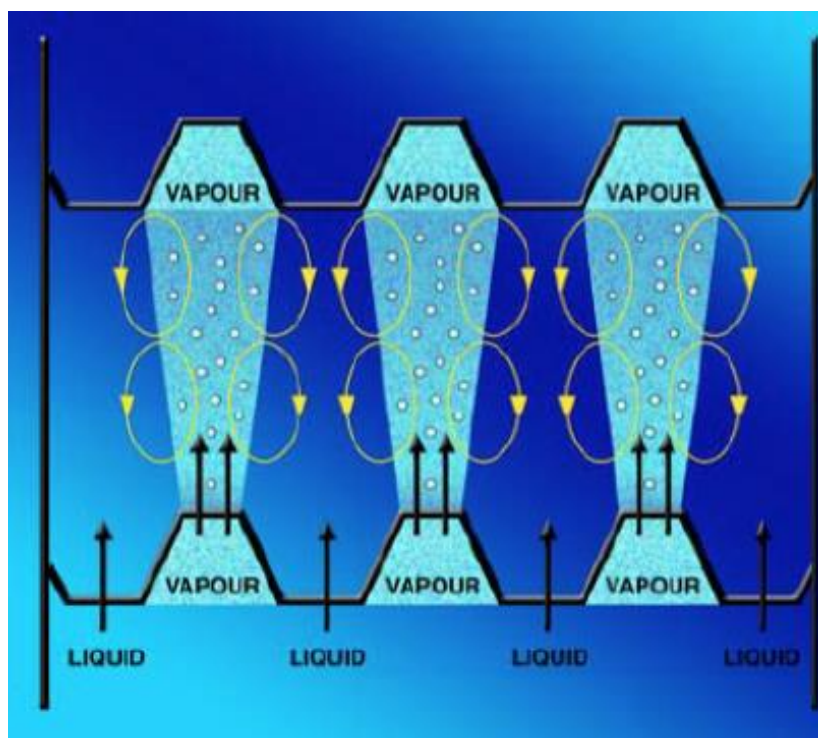


Рисунок 10 – Распределение потока внутри реактора с применением П-образных тарелок

После нескольких лет исследований были изобретены некоторые процессы, в которых можно было повторно использовать подложки в одном и том же процессе. Это осуществлялось путем поэтапного сброса давления: сначала до 18-25 бар, а затем до 2-5 бар. Затем раствор проходил через карбаматный разлагатель, откуда аммиак и углекислый газ рекомбинировались и проходили через карбаматный конденсатор, а оставшийся карбамат аммония перерабатывался в предыдущем разделе.

Этот процесс переработки (известный как "полная переработка") имеет два основных недостатка. Во-первых, схема протекания такого процесса достаточно сложна, как и количество необходимого технологического оборудования. Во-вторых, поскольку в растворе карбамата содержится значительное количество воды, снижается конверсия карбамида, тем самым снижая общую эффективность работы установки. По этой причине в начале 1960-х годов голландская компания Stamicarbon придумала концепцию очистки в стриппере. Это изобретение не только решило оба вышеперечисленных вопроса, но и улучшило рекуперацию тепла в процессе.

Равновесие реакций, участвующих в синтезе мочевины, зависит от парциальных давлений реагентов. В общем процессе рециркуляции общее снижение давления снижает парциальное давление обоих реагентов, усиливая разложение карбамата аммония. Концепция очистки в стриппере работает, не понижая парциального давления только одного из реакторов. Это делается путем подачи углекислого газа в стриппер, а затем перенаправляется в реактор, вместо того, чтобы подавать его непосредственно в реактор. Таким образом, аммиак в стриппере "удаляется", снижая парциальное давление аммиака и, таким образом, усиливая разложение карбамата аммония.

1.5 Аналитический контроль процесса

Таблица аналитического контроля представлена в таблице 4.

Таблица 4 – Аналитический контроль процесса [8]

Поток	Параметр	Значение	Частота контроля
Диоксид углерода на входе в цех	Содержание: - диоксида углерода - кислорода - горючих - серы - аммиака	$\geq 98,0$ % об. 0,5-0,6 % об. < 0,05 % об. < 1 мг/м ³ < 1 мг/м ³	1 раз в смену 1 раз в смену 1 раз в смену 1 раз в месяц 1 раз в неделю
Жидкая фаза на выходе из сепаратора карбамата	- аммиак - двуокись углерода	30-34% мас. 14-17% мас.	По требованию По требованию
Плав карбамида на выходе из реактора	- аммиак - двуокись углерода - карбамид	30-34 % мас. 14-17 % мас. ≥ 30 %	1 раз в сутки 1 раз в сутки 1 раз в сутку

Выводы

Процесс синтеза карбамида осуществляется при давлении 14 МПа, температуре около 180°C и мольном соотношении аммиак : диоксид составляет равном 2,95-4. Изменение данных параметров влияет на скорость протекания реакции и выход карбамида.

Также на выход карбамида влияет конструкция основного оборудования. Большой выход карбамида обеспечивается увеличенной площадью контакта реагирующих веществ.

Предполагаем, что тщательное перемешивании исходных реагентов позволит увеличить выход целевого продукта.

2 Технологическая часть

2.1 Выбор способы модернизации процесса

Повышение эффективности секции синтеза не только улучшает технологические параметры, но и увеличивает выход конечного продукта.

Эффективность реактора синтеза мочевины может быть в основном повышаться за счет:

- 1) Изменением соотношения N:C;
- 2) Изменением количества тарелок в реакторе;
- 3) Изменяя скорость входного потока реагента [9-12].

Эффективная работа секции синтеза во многом зависит от количества перерабатываемого сырья: аммиака и диоксида углерода. Однако, любое изменение этого количества приводит к изменениям в потреблении энергии.

Увеличение количества тарелок в реакторе ограничивается экономическими факторами. Т.е. существует оптимальное количество тарелок в реакторе, превышать которое нецелесообразно за счет повышения затрат на обслуживание и ремонт конструкций и низкой эффективностью от модернизации.

В реакторе синтеза очень важно добиться максимальной конверсии исходного сырья в конечный продукт при требуемых условиях процесса, эта мера направлена на повышение эффективности процесса синтеза и улучшение коэффициента конверсии карбамида CO_2 в карбамид.

Увеличение реакционного объема (т.е. количества вступивших в реакцию компонентов сырья) возможно при обеспечении оптимальной гидродинамики потоков.

Увеличенная скорость конверсии диоксида снижает количество неконвертируемого аммиака и диоксида в расплаве, поэтому имеется резерв для увеличения загрузки карбамидного агрегата.

Реактор синтеза карбамида можно разделить на три рабочие зоны (рисунок 11).

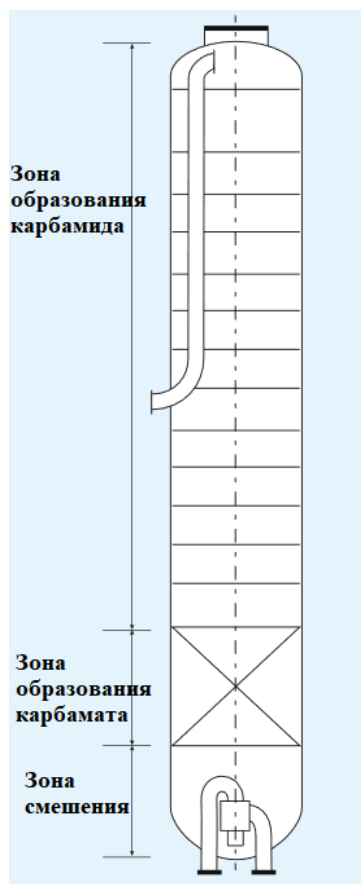


Рисунок 11 – Проектируемый реактор синтеза карбамида [12]

В зоне смешивания газ диспергируется в жидкость, в результате чего образуется газожидкостная смесь. Конструкция смесительного устройства очень важна, так как от его эффективности напрямую зависит скорость превращения исходного сырья в карбамат аммония и карбамид. Смеситель должен обладать следующими характеристиками:

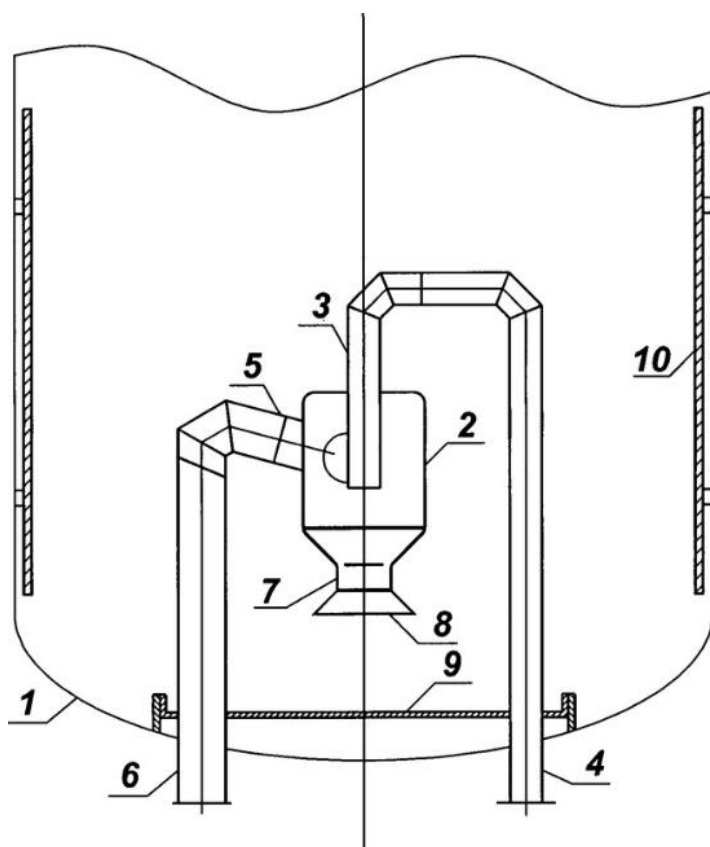
1) он должен максимально наполнять объем реактора газожидкостной смесью;

2) он должен обеспечивать максимально возможный удельный контакт компонентов, поставляемых в реактор, с рабочей средой.

Ни один из традиционных смесителей не обеспечивает необходимого смешивания компонентов. Газ в виде больших пузырьков поднимается вверх, уменьшая удельную поверхность контакта среды с газом и жидкостью. В этом случае коэффициент заполнения нижней части низок. Для обеспечения эффективного перемешивания сырья на входе в реактор предлагается установка высокоэффективного вихревого смесителя (рисунок 12).

Техническим результатом, который может быть получен при использовании изобретения, является увеличение интенсивности диспергирования взаимодействующих фаз и равномерности распределения реагентов в образованном двухфазном потоке. Этот результат достигается благодаря сочетанию спирального вращательного движения потоков в вихревых камерах, обусловленного наклонным расположением тангенциальных входных патрубков, и быстрого их расширения на выходе из смесителя благодаря действию диффузора [14-15].

Благодаря уникальной конструкции вихревого смесителя, рассеивание газа в жидкость происходит более эффективно - пузырьки намного меньше, чем пузырьки, образующиеся в обычных смесителях. При этом удельная поверхность контакта со средой, создаваемая вихревым смесителем, в два раза выше, а расположение вихревого смесителя в реакторе и специальная конструкция его выпускного патрубка обеспечивают наибольшую площадь перемешивания в том же объеме - до 90% (по сравнению с 30% у обычных смесителей).



1 – вертикальный корпус реактора; 2 – вихревая камера; 3 – коаксильная труба; 4 – патрубок входа газообразного реагента; 5 – тангенциальный входной патрубок; 6 – патрубок ввода жидкого реагента; 7 – выходной патрубок; 8 – диффузор; 9, 10 – защитные экраны

Рисунок 12 – Проектный реактор синтеза карбамида [13]

Кроме того, установка вихревого смесителя устраняет мертвые зоны на дне реактора, что увеличивает полезный объем для реакции. Эти два фактора приводят к увеличению коэффициента конверсии CO_2 в реакторе синтеза и снижению энергозатрат на дистилляционных секциях.

Установка вихревого смесителя дает повышение коэффициента конверсии CO_2 в реакторе синтеза карбамида на 0,5-1,5% в зависимости от технологии процесса.

Важно, что такая модернизация может быть осуществлена в короткие сроки и в рамках плановой остановки агрегата карбамида.

2.2 Материальный баланс модернизированного реактора

Схема материальных потоков реактора карбамида представлена на рисунке 13.

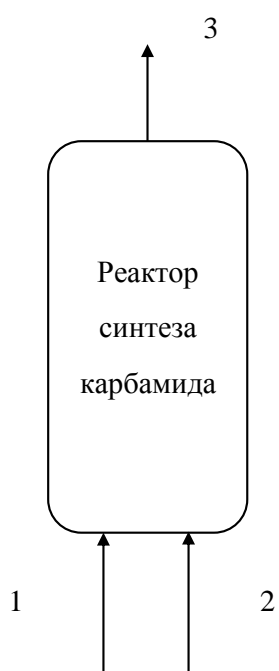


Рисунок 13 – Схема материальных потоков

Состав потоков 1 и 2 представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Состав входящих в реактор потоков [8]

Компонент	Содержание, % мас.	
	Поток 1	Поток 2
CO ₂	99,13	25,00
NH ₃ 6		62,44
H ₂ O		12,56
Инертные	0,87	
Итого:	100	100

Методики расчета представлены в литературе [16-19]

Расход аммиака в реактор составляет 107500 кг/ч.

Мольное соотношение NH₃ : CO₂, подаваемых в реактор, согласно данным материального баланса действующей установки, составляет 3,59.

Конверсия диоксида углерода действующей установки составляет 61,9%.

Предполагаем, что повышение конверсии диоксида углерода при установке вихревого смесителя составит 1,5 %. Таким образом общая конверсия диоксида углерода составит 63,4%.

Мольный расход аммиака в реактор синтеза:

$$n_{NH_3 \text{ исх}} = \frac{M_{NH_3 \text{ исх}}}{\mu_{NH_3}}, \quad (1)$$

где $n_{NH_3 \text{ исх}}$ – мольный расход аммиака, кмоль/ч;

$M_{NH_3 \text{ исх}}$ – массовый расход аммиака, кг/ч;

$\mu_{NH_3} = 14$ кг/кмоль – молярная масса аммиака.

$$n_{NH_3 \text{ исх}} = \frac{107500}{17} = 6323,53 \text{ кмоль/ч}$$

Для расчета количества остальных компонентов потока 2 применяется следующая формула:

$$M_{i2} = \frac{M_{NH3 \text{ исх}} \cdot w_i}{w_{NH3 2}}, \quad (2)$$

где M_{i2} – массовый расход компонента в потоке 2, кг/ч;
 w_i – массовое содержание компонента в потоке 2, % мас.;
 $w_{NH3 2}$ – массовое содержание аммиака в потоке 2, % мас.

$$M_{CO2 2} = \frac{107500 \cdot 25,0}{62,44} = 43\,041,32 \text{ кг/ч}$$

$$M_{H2O 2} = \frac{107500 \cdot 12,56}{62,44} = 21\,623,96 \text{ кг/ч}$$

Мольные расходы:

- диоксид углерода

$$n_{CO2 2} = \frac{M_{CO2 2}}{\mu_{CO2}} \quad (3)$$

$$n_{CO2 2} = \frac{43\,041,32}{44} = 978,21 \text{ кмоль/ч}$$

- вода

$$n_{H2O 2} = \frac{M_{H2O 2}}{\mu_{H2O}} = \frac{21\,623,96}{18} = 1\,201,33 \text{ кмоль/ч}$$

Из исходного мольного соотношения аммиак : диоксид углерода найдем количество диоксида углерода, подаваемого потоком 1:

$$3,59 = \frac{n_{NH3 \text{ исх}}}{(n_{CO2 1} + n_{CO2 2})} \quad (4)$$

$$3,59 = \frac{6323,53}{(x + 978,21)}$$

$$3,59 \cdot x = 6323,53 - 3\,511,77$$

$$x = n_{CO2 1} = 783,22 \text{ кмоль/ч}$$

Массовый расход диоксида углерода в потоке 1:

$$M_{CO_2\ 1} = n_{CO_2\ 1} \cdot \mu_{CO_2} \quad (5)$$

$$M_{CO_2\ 1} = 783,22 \cdot 44 = 34\ 461,68 \text{ кг/ч}$$

Содержание инертных компонентов в потоке 1:

$$M_{ин\ 1} = \frac{M_{CO_2\ 1} \cdot w_{ин\ 1}}{w_{CO_2\ 1}} \quad (6)$$

$$M_{ин\ 1} = \frac{34\ 461,68 \cdot 0,87}{99,13} = 302,45 \text{ кг/ч}$$

Конверсия диоксида углерода принимаем 63,4 %. Тогда, количество прореагировавшего диоксида:

$$M_{CO_2\ p} = (M_{CO_2\ 1} + M_{CO_2\ 2}) \cdot \frac{63,4\%}{100\%} \quad (7)$$

$$M_{CO_2\ p} = (34\ 461,68 + 43\ 045,32) \cdot \frac{63,4\%}{100\%} = 49\ 139,44 \text{ кг/ч}$$

$$n_{CO_2\ p} = \frac{51\ 854,24}{44} = 1\ 166,81 \text{ кмоль/ч}$$

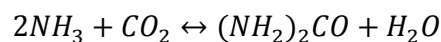
Количество диоксида углерода в потоке 3:

$$M_{CO_2\ 3} = (M_{CO_2\ 1} + M_{CO_2\ 2}) - M_{CO_2\ p} \quad (8)$$

$$M_{CO_2\ 3} = (34\ 461,68 + 43\ 045,32) - 49\ 139,44 = 28\ 366,64 \text{ кг/ч}$$

$$n_{CO_2\ 3} = \frac{28\ 366,64}{44} = 644,69 \text{ кмоль/ч}$$

Суммарная реакция процесса:



Количество вступившего в реакцию аммиака:

$$n_{NH_3 \text{ п}} = 2 \cdot n_{CO_2 \text{ п}} \quad (9)$$

$$n_{NH_3 \text{ п}} = 2 \cdot 1\,116,81 = 2\,233,62 \text{ кмоль/ч}$$

Количество аммиака потока 3:

$$n_{NH_3 \text{ з}} = n_{NH_3 \text{ исх}} - n_{NH_3 \text{ п}} \quad (10)$$

$$n_{NH_3 \text{ з}} = 6323,53 - 2\,233,62 = 4089,91 \text{ кмоль/ч}$$

$$M_{NH_3 \text{ з}} = 4089,91 \cdot 17 = 69528,47 \text{ кг/ч}$$

Количество образовавшегося карбамида:

$$n_{\text{к-д}} = n_{CO_2 \text{ п}} = 1\,116,81 \text{ кмоль/ч}$$

$$M_{\text{к-д}} = 1\,116,81 \cdot 60 = 67008,6 \text{ кг/ч}$$

Количество воды, образовавшейся в результате реакции:

$$n_{H_2O} = n_{CO_2 \text{ п}} = 1\,116,81 \text{ кмоль/ч}$$

$$M_{H_2O} = 1\,116,81 \cdot 18 = 20102,58 \text{ кг/ч}$$

Общее количество воды в потоке 3:

$$n_{H_2O \text{ з}} = n_{H_2O \text{ з}} + n_{H_2O} \quad (11)$$

$$n_{H_2O \text{ з}} = 1\,201,33 + 1\,116,81 = 2318,14 \text{ кмоль/ч}$$

$$M_{H_2O \text{ з}} = 2318,14 \cdot 18 = 41726,52 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс процесса представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Материальный баланс проектного реактора синтеза карбамида

Компонент	кмоль/ч	кг/ч	% мас.	Компонент	кмоль/ч	кг/ч	% мас.
Поток 1:				Поток 3:			
- CO ₂	783,22	34 461,68	16,65	- Карбамид	1 116,81	67008,6	32,38
- Инертные		302,45	0,15	- CO ₂	644,69	28366,64	13,71
Поток 2:			0,00	- NH ₃	4089,91	69528,47	33,60
- NH ₃	6323,53	107500	51,95	- H ₂ O	2318,14	41726,52	20,16
- CO ₂	978,21	43 041,32	20,80	- Инертные		302,45	0,15
- H ₂ O	1 201,33	21 623,96	10,45				
Итого:	9286,29	206932	100	Итого:	8 169,55	206932	100,00

2.3 Тепловой баланс процесса

Схема тепловых потоков представлена на рисунке 14.

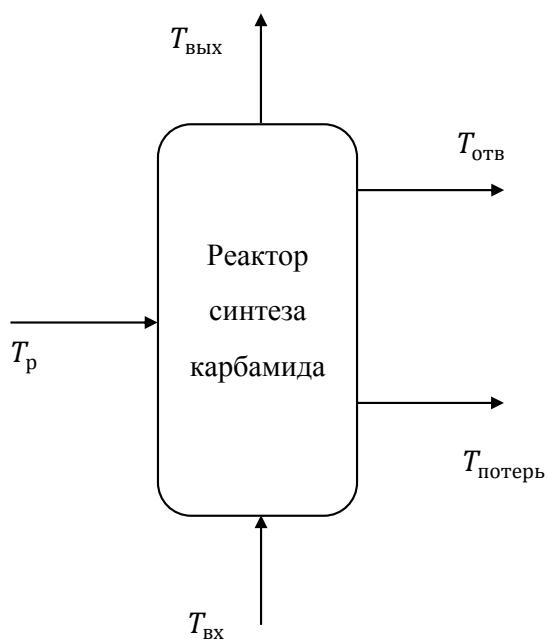


Рисунок 14 – Схема тепловых потоков

Общее уравнение теплового баланса экзотермического процесса синтеза карбамида:

$$T_{\text{р}} + T_{\text{вх}} = T_{\text{вых}} + T_{\text{потерь}} + T_{\text{отв}}, \quad (12)$$

где $T_{\text{р}}$ – тепло реакции синтеза карбамида;

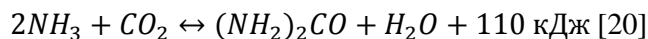
$T_{\text{вх}}$ – тепло входящих потоков аммиака и диоксида углерода;

$T_{\text{вых}}$ – тепло плава карбамида, покидающего реактор;

$T_{\text{потерь}}$ – потери теплоты в окружающую среду;

$T_{\text{отв}}$ – тепло, отводимое из реактора теплоносителем.

Тепловой эффект реакции:



Соответственно, при образовании 1 116,81 кмоль/ч (1116810 моль/ч) карбамида тепло экзотермической реакции будет рассчитываться по формуле:

$$T_p = 110 \cdot 1\,116\,810 = 122\,849\,100 \text{ кДж/ч}$$

Тепло входящих в реактор потоков:

$$T_{\text{вх}} = T_{CO_2} + T_{NH_3} + T_{H_2O} \quad (12)$$

Теплом инертных компонентов можно пренебречь, т.к. их содержание в реакционной массе составляет 0,15%.

Тепло каждого компонента смеси можно рассчитать по формулам:

$$T_k = M_k \cdot c_k \cdot t, \quad (13)$$

где M_k – масса компонента, кг/ч;

c_k – удельная теплоемкость компонента, кДж/кг·град;

t – температура потока, °C.

$$T_k = n_k \cdot C_k \cdot t, \quad (14)$$

где n_k – количество компонента, кмоль/ч;

C_k – удельная теплоемкость компонента, кДж/кмоль·град.

Теплоемкости компонентов, поступающих в реактор:

- Диоксид углерода при температуре 150°C

$$C_{CO_2\,150} = 41,9 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}} \quad [21]$$

- Диоксид углерода при температуре 120°C

$$C_{CO_2\,120} = 40,9 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}} \quad [21]$$

- Жидкий аммиак при температуре 120°C

$$C_{NH_3\ 120} = 7,89 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}} [22]$$

- Вода при температуре 120°C

$$C_{H_2O\ 120} = 4,25 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град}$$

Тогда:

$$T_{\text{вх}} = 41,9 \cdot 783,22 \cdot 150 + (40,9 \cdot 978,21 + 7,89 \cdot 107500 + 4,25 \cdot 21\ 623,96) \cdot 120 = 4922537,7 + 117610274,28 = 122532811,98 \text{ кДж/ч}$$

Теплоемкость компонентов, покидающих реактор при температуре 190°C:

- водный раствор карбамида

$$C_{\text{р к-д}} = 3,27 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}} [23]$$

- аммиак

$$C_{NH_3\ 190} = 8,3 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}} [22]$$

- диоксид углерода

$$C_{CO_2\ 190} = 43,6 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}} [21]$$

Тогда тепло потока 3:

$$T_{\text{вых}} = 3,27 \cdot (67008,6 + 41726,52) \cdot 190 + (8,3 \cdot 69528,47 + 43,6 \cdot 644,69) \cdot 190 = 182544139,20 \text{ кДж/ч}$$

Приход тепла в реактор:

$$T_{\text{пр}} = T_{\text{р}} + T_{\text{вх}} \quad (15)$$

$$T_{\text{пр}} = 122849100 + 122532811,98 = 245381911,98 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла принимаем 5% от прихода:

$$T_{\text{потерь}} = 0,05 \cdot 245381911,98 = 12269095,60 \text{ кДж/ч}$$

Тепло, отводимое теплоносителем:

$$T_{\text{отв}} = 245381911,98 - 182544139,20 - 12269095,60 \\ = 50568677,18 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс процесса представлен в таблице 7.

Таблица 7 – Тепловой баланс

Поток	кДж/ч	%	Поток	кДж/ч	%
T_p	122849100	53,2	$T_{\text{вых}}$	182544139	66,9
$T_{\text{вх}}$	122532812	46,7	$T_{\text{потерь}}$	12269096	5,0
			$T_{\text{отв}}$	50568677	28,1
Итого:	245381912	100	Итого:	245381912	100

3.3 Расчет вихревого смесителя

Площадь горизонтального сечения верхней части смесителя рассчитывается по формуле [23-25]:

$$S_v = \frac{V_c}{3600 \cdot \vartheta}, \quad (16)$$

где V_c объемный расход сырья в камеру смесителя, м³/ч;

ϑ – 20 м/с – скорость подачи сырья, м/с.

Объем жидкой фазы (аммиака+воды), поступающей в реактор:

$$V_{\text{ж}} = V_{\text{NH}_3} + V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{NH}_3}}{\rho_{\text{ж NH}_3}} + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{ж H}_2\text{O}}} \quad (17)$$

где $\rho_{\text{ж NH}_3}$, $\rho_{\text{ж H}_2\text{O}}$ – плотности жидкого аммиака и воды соответственно, кг/м³.

$$V_{\text{ж}} = \frac{107500}{681} + \frac{21\,623,96}{1000} = 179,48 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объем газовой фазы (диоксида углерода):

$$V_{\Gamma} = \frac{34\,461,68}{1,17} = 29\,454,4 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Скорость жидкой фазы предпочтительно устанавливать равной 1-1,5 м/с;

Скорость газовой фазы находится из соотношения газ/жидкость и составляет 28,8 м/с.

Тогда:

$$S_{\text{в}} = \frac{179,48}{3600 \cdot 1,5} + \frac{29\,454,4}{3600 \cdot 8} = 0,89 \text{ м}^2$$

Диаметр верхней части:

$$D_{\text{в}} = \frac{4 \cdot \sqrt{S_{\text{в}}}}{3,14} \quad (18)$$

$$D_{\text{в}} = \frac{4 \cdot \sqrt{0,89}}{3,14} = 1,2 \text{ м}$$

Диаметры подводящих трубопроводов:

- для жидкой фазы

$$d_1 = \sqrt{\frac{4 \cdot 179,48}{3,14 \cdot 3600 \cdot 1,5}} = 0,2 \text{ м}$$

- для газовой фазы

$$d_2 = \sqrt{\frac{4 \cdot 29\,454,4}{3,14 \cdot 3600 \cdot 25}} = 0,5 \text{ м}$$

Диаметр выходного патрубка принимаем 0,5 м. Тогда площадь сечения нижней части:

$$S_{\text{н}} = \frac{3,14 \cdot 0,5^2}{4} = 0,2 \text{ м}^2$$

Высота нижней части смесителя:

$$h_n = \frac{D_B - d_n}{2 \tan\left(\frac{45}{2}\right)}, \quad (19)$$

где 45 – угол между коническими стенками.

$$h_n = \frac{1,2 - 0,5}{2 \tan\left(\frac{45}{2}\right)} = 0,85 \text{ м}$$

Объем нижней части смесителя:

$$V_{нч} = 1/3 \cdot h_n (S_B + S_n + \sqrt{S_B \cdot S_n}) \quad (20)$$

$$V_{нч} = \frac{1}{3} \cdot 0,85 (0,89 + 0,2 + \sqrt{0,89 \cdot 0,2}) = 0,45 \text{ м}^3$$

Полный объем смесителя:

$$V_{общ} = \frac{(179,48 + 29\,454,4) \cdot 0,2}{3600} = 1,65 \text{ м}^3$$

где $\gamma=0,2$ мин – время пребывания сырья в смесителе.

Объем верхней части:

$$V_{вч} = V_{общ} - V_{нч} \quad (21)$$

$$V_{вч} = 1,65 - 0,45 = 1,2 \text{ м}^3$$

Тогда высота верхней части смесителя:

$$H_B = \frac{V_{вч}}{S_B} \quad (22)$$

$$H_B = \frac{1,2}{0,89} = 1,35 \text{ м}$$

Общая высота смесителя:

$$H_{общ} = 1,35 + 0,85 = 2,2 \text{ м}$$

Выводы

Эффективность реактора синтеза карбамида может быть увеличена за счет изменения следующих параметров:

- 1) Соотношения N:C;
- 2) Количества тарелок в реакторе;
- 3) Скорости входного потока реагента

Первые два способа довольно энергозатратны, также их разработка и внедрение требуют существенных экономических вложений.

В реакторе синтеза очень важно добиться максимальной конверсии исходного сырья в конечный продукт при требуемых условиях процесса, эта мера направлена на повышение эффективности процесса синтеза и улучшение коэффициента конверсии карбамида CO_2 в карбамид.

Увеличение реакционного объема (т.е. количества вступивших в реакцию компонентов сырья) возможно при обеспечении оптимальной гидродинамики потоков.

Увеличенная скорость конверсии диоксида снижает количество неконвертируемого аммиака и диоксида в расплаве, поэтому имеется резерв для увеличения загрузки карбамидного агрегата.

С целью увеличения площади контакта исходных реагентов в работе предложено использование вихревого смесителя, устанавливаемого в нижнюю часть реактора синтеза карбамида.

Результатом установки такого смесителя станет увеличение конверсии диоксида углерода на 1,5 %.

Приведен расчет материального и теплового балансов проектируемого процесса, а также размеров предлагаемого смесителя. Все данные сведены в таблицы.

Заключение

В представленной работе предложена возможность повышения эффективности узла синтеза карбамида на предприятии ПАО «ТольяттиАзот».

В работе рассмотрены основные и побочные химические реакции процесса получения крабамида, а также оптимальные условия протекания данных реакций. На установке ПАО «ТольяттиАзот» синтез осуществляется при температуре 180-190°C, давлении 14-16 МПа и соотношении аммиак : диоксид углерода 2,95-4. Конверсия диоксида составляет не менее 60%.

Для повышения эффективности работы узла синтеза карбамида предложена модернизация конструкции реактора синтеза. Сущность модернизации заключается в размещении в нижней части реактора вихревого смесителя реакционных потоков с целью увеличения поверхности контакта газовой и жидкостной фаз, т.е. увеличения реакционного объема, что влияет на скорость реакции и, как следствие, увеличивает производительность всего агрегата.

Предложенная установка вихревого смесителя устраняет мертвые зоны на дне реактора, что увеличивает полезный объем для реакции. Эти два фактора приводят к увеличению коэффициента конверсии CO_2 в реакторе синтеза и снижению энергозатрат на дистилляционных секциях.

Установка вихревого смесителя дает повышение коэффициента конверсии CO_2 в реакторе синтеза карбамида на 0,5-1,5% в зависимости от технологии процесса.

Важно, что такая модернизация может быть осуществлена в короткие сроки и в рамках плановой остановки агрегата карбамида, так как смеситель имеет малые габариты.

Рассчитаны материальный и тепловой балансы проектируемого реактора синтеза карбамида.

Произведен расчет основных размеров вихревого смесителя.

Список используемых источников

1. Meessen, J. H. Urea. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, 2012; Vol. 37, pp 657-695.
2. Goswami, M.; Pandey, A.; Nand, S. Causes for Loss Time in Ammonia-Urea Plants. Indian Journal of Fertilisers 2015, 11 (2), 16-22.
3. J. C. Copplestone, C. M. Kirk. Ammonia and urea production / Chemicals-A-Ammonia and Urea. URL: <https://nzic.org.nz/app/uploads/2017/10/1A.pdf> (04.03.2020)
4. Production of urea and urea ammonium nitrate / Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry. Booklet No. 5 of 8. URL: http://www.productstewardship.eu/fileadmin/user_upload/user_upload_prodstew/documents/Booklet_nr_5_Production_of_Urea_and_Urea_Ammonium_Nitrate.pdf (09.04.2020)
5. Anil C. Ranveer. Improvement reactor efficiency of urea / Int. Jour. of Sci. Tech. and Menag. – 2016. – P. 291-298.
6. Кучерявый В.И., Лебедев В.В. Синтез и применение карбамида / В. И. Кучерявый, В. В. Лебедев. – Л. : Химия, 1970, 448с.
7. Жестков С. В. Разработка высокоинтенсивной энергосберегающей технологии карбамида / Диссертация на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. – Нижний Новгород, 2000.
8. ПОСТОЯННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ производства карбамида мощностью 960 тыс. тонн в год поставки фирмы "Снампрожетти" Италия / ПАО «ТольяттиАзот», 1999 г.
9. F. Zardi. Urea Reactor Trays to Increase Plant Capacity and Efficiency / AMMONIA TECHNICAL MANUAL/ - 1997. С. 147-156.
10. F. Zardi. Urea Reactor High Efficiency trays / 1 Urea KnowHow Revamp Guide Vol. 0, 2018. Pp. 1-11.

Примечание [U1]: Для всех ссылок необходимо указать дату обращения.

11. Prem Baboo. Reactor kinetics & different types of urea reactor high efficiency trays / National fertilizers Ltd. – India, 2015. - P. 16.
12. Enhanced urea synthesis / UREA REACTOR REVAMPING // Nitrogen+Syngas, 2014. URL: [https://niik.ru/upload/en/pdf/2014/04%20-%20Nitrogen+Syngas%20\(332\)%20%20Nov-Dec%202014.pdf](https://niik.ru/upload/en/pdf/2014/04%20-%20Nitrogen+Syngas%20(332)%20%20Nov-Dec%202014.pdf) (03.04.2020)
13. UreaKnowHow Revamp Guide / Part 1: Urea Reactor High Efficiency trays, 2018. URL: https://www.ureaknowhow.com/ukh2/images/stories/revamp/UKH_Revamp_Guide_HEtrays_V0.pdf (03.04.2020)
14. Патент РФ № 2447932. Газожидкостный реактор (варианты) / Сергеев Ю. А., Воробьев А.А. / (ОАО НИИК, 2012.
15. Успешный опыт модернизации реакторов синтеза карбамида на индийских предприятиях: КБУ как дополнительное преимущество / URL: <http://chemtech.ru/uspeshnyj-opyt-modernizacii-reaktorov-sinteza-karbamida-na-indijskih-predpriyatijah-kvu-kak-dopolnitelnoe-preimushhestvo/> (15.04.2020)
16. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.
17. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1987. – 576 с.
18. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.
1. 19. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17с.
20. Мельников Е.Я., Салтанова В.П., Наумова А.М. Технология неограниченных веществ и минеральных удобрений: Учебник для техникумов. – М.: Химия, 1983. – 432 с.
21. Рабинович О. М. Сборник задач по технической термодинамике. – М. : Машиностроение, 1973. – 344 с.

22. Голубев И.Ф., Кияшова В.П. Теплофизические свойства аммиака. – М. : Изд-во стандартов, 1978 г. – 264 с.

23. Хазифов И.Ф. КАВИТАЦИОННО-ВИХРЕВЫЕ АППАРАТЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ, ГАЗА И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ / Дисс. на соиск. уч. ст. док. техн. наук. – Уфа, 2016.

24. Хазифов И.Ф. Моделирование и метод расчета кавитационно-вихревого аппарата / Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. – 2007. – С. 77-91.

25. Khafizov I.F., Abdullin N.A., Degterev N.S. Design improvement of ultrasonic gashydrodynamic mixer. Problemy sbora, podgotovki i transporta nefi i nefteproduktov [Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products], 2010, no. 1 (79), pp. 55–69 (in Russ.).