***Ответы на вопросы к экзамену по ОХТ 4 курс.***

1. ***Сырье и основные процессы органического синтеза.***





Все ***процессы химической технологии*** делятся прежде всего на химические, включающие химическую реакцию, и физические. В данном курсе рассматривается классификация химико-техноло­гических процессов. Химические реакции являются наиболее важ­ным этапом химико-технологического процесса.

При классификации химико-технологических процессов учиты­вают деление химических реакций на ***простые***, ***сложные-парал­лельные*** и ***сложные-последовательные***. При описании отдельных классов химико-технологических процессов реакции подразделяют по типу взаимодействия реагентов на ***окислительно-восстанови­тельное*** (гомолитическое) и ***кислотно-основное*** (гетеролитическое). Химические реакции и процессы массопередачи могут быть обратимыми или необратимыми, соответственно различают и технологические процессы в целом.

Необходимо разграничивать процессы, протекающие в ***кинети­ческой и диффузионной области***. Этот вид классификации процес­сов сильно усложняется в гетерогенных системах, в особенности при взаимодействии компонента газовой или жидкой смеси с по­верхностью твердого пористого материала. В таких процессах в зависимости от лимитирующего этапа можно наблюдать области: *внешнедиффузионную, переходную от внешне- к внутридиффузионной, внутридиффузионную (в порах твердого материала), внут­реннюю— переходную и кинетическую.* Такие области имеют наи­большее значение для гетерогенно-каталитических процессов.

Если механизм процесса сложный, принадлежность его к тому или иному классу определяется целенаправленностью. В класси­фикации технологических процессов большое значение имеет не­обходимый для их оптимизации технологический режим. **Техноло­гическим режимом** называется совокупность основных факторов (параметров), влияющих на скорость процесса, выход и качество продукта.

При изучении общих закономерностей химической технологии принято делить процессы и соответствующие им реакторы прежде всего по агрегатному (фазовому) состоянию взаимодействующих веществ. По этому признаку все системы взаимодействующих веществ и соответствующие им технологические процессы делятся на *однородные, или гомогенные, и неоднородные, или гетерогенные.*

***Гомогенными*** называются такие процессы, в которых все реагирующие вещества находятся в одной какой-либо фазе: газовой (Г), твердой (Т), жидкой (Ж). В гомогенных системах взаимодействующих веществ реакции происходят обычно быстрее, чем в гетерогенных, механизм всего технологического процесса проще и соответственно управление процессом легче, поэтому технологи на практике часто стремятся к гомогенным процессам, т. е. переводят твердые реагирующие вещества или по крайней мере одно из них в жидкое состояние плавлением или растворением; с той же целью производят абсорбцию газов или конденсацию их.

***Гетерогенные системы*** включают две или большее количество фаз . Существуют следующие двухфазные системы: *газ — жидкость; газ — твердое тело; жидкость — жидкость (несмешивающиеся); жидкость — твердое тело и твердое тело — твердое тело.*

В производственной практике наиболее часто встречаются системы Г — Ж, Г — Т, Ж — Т. Нередко производственные процессы протекают в многофазных гетерогенных системах, например Г —Ж —Т, Г —Т —Т, Ж —Т —Т, Г —Ж — Т—Т— и т. п. Гетерогенные процессы более распространены в промышленной практике, чем гомогенные. При этом, как правило, гетерогенный этап процесса (массопередача) имеет диффузионный характер, а химическая реакция происходит гомогенно в газовой или жидкой среде. Однако в ряде производств протекают гетерогенные реакции на границе Г — Т, Г — Ж, Ж — Т, которые обычно и определяют общую скорость процесса. Гетерогенные реакции происходят, в частности, при горении (окислении) твердых веществ и жидкостей, при растворении металлов и минералов в кислотах и щелочах.

*Химические процессы* делят на ***каталитические и некаталитические.*** *По значениям параметров технологического режима процессы можно разделить* на низко- и высокотемпературные, происходящие под вакуумом, при нормальном и высоком давлении, с высокой и низкой концентрацией исходных веществ и т. п.

По характеру протекания процесса во времени соответствующие аппараты и осуществляемые в них ***процессы делятся на периодические и непрерывные***. Непрерывно действующие реакторы называются проточными, так как через них постоянно протекают потоки реагирующих масс.

Химические превращения веществ сопровождаются в той или иной степени тепловыми процессами. По тепловому эффекту процессов их делят на ***экзо- и эндотермические.*** Такое деление имеет особо важное значение при определении влияния теплового эффекта на равновесие и скорость обратимых реакций. Тепловой эффект реакций в ряде производств определяет технологическую схему производства и конструкцию реактора.

В гетерогенных системах различают ***прямоточные, противоточные и перекрестные процессы.*** Такой вид классификации необходим для определения характера изменения движущей силы процесса по высоте (длине) реактора. Таким образом, даже упрощенная классификация процессов, принятая в общем курсе химической технологии, довольно сложна, поскольку она отражает всесторонний подход к изучению разнообразных химико-технологических процессов, существующих в промышленности.

1. ***Метанол. Применение метанола, физико-химические основы производства.***

***Метанол (метиловый спирт)*** является одним из важнейших по значению и масштабам производства органическим продуктом, вы­пускаемым химической промышленностью. Впервые метанол был найден в древесном спирте в 1661 г., но лишь в 1834 г. был выде­лен из продуктов сухой перегонки древесины Думасом и Пелиготом. В это же время была установлена его химическая формула. Способы получения метилового спирта могут быть различны: сухая перегонка древесины, термическое разложение формиатов, гидрирование метилформиата, омыление метилхлорида, каталити­ческое неполное окисление метана, каталитическое гидрирование .окиси и двуокиси углерода.

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

Метанол являет­ся сырьем для получения таких продуктов как формальдегид (око­ло 50% от всего выпускаемого метанола), синтетический каучук (~11%), метиламин (~'9%), а также диметилтерефталат, метилметакрилат, пентаэритрит, уротропин. Его используют в производ­стве фотопленки, аминов, поливинилхлоридных, карбамидных и ионообменных смол, красителей и полупродуктов, в качестве рас­творителя в лакокрасочной промышленности. В большом количе­стве метанол потребляют для получения различных химикатов, например хлорофоса, карбофоса, хлористого и бромистого метила и различных ацеталей.

Метиловый спирт, метанол СН3ОН является простейшим пред­ставителем предельных одноатомных спиртов. В свободном со­стоянии в природе встречается редко и в очень небольших количе­ствах (например, в эфирных маслах). Его производные, наоборот, содержатся во многих растительных маслах (сложные эфиры), природных красителях, алкалоидах (простые эфиры) и т. д. При обычных условиях это бесцветная, легколетучая, горючая жидкость,. иногда с запахом, напоминающим запах этилового спирта. На организм человека метанол действует опьяняющим образом и яв­ляется сильным ядом, вызывающим потерю зрения и, в зависимо­сти от дозы, смерть.

*Физические характеристики метанола при нормальных условиях следующие:*

Молекулярный вес ............ 32,04

Плотность, г/см3 ............. 0,8100

Вязкость, мПа-с ............. 0,817

Температура кипения, °С ......... 64,7

Температура плавления, °С ........ —97,68

Теплота парообразования, ккал/моль .... 8,94

Теплота сгорания, ккал/моль

жидкого ............... 173,65

газообразного............. 177,40

Плотность и вязкость метанола уменьшаются при повышении температуры таким образом:

-40 °С -20 °С О °С 20 °С 40 °С 60 °С

Плотность, г/см3 ....... 0,8470 0,8290 0,8100 0,7915 0,7740 0,7555.

Вязкость, мПа.с. ...... 1,750 1,160 0,817 0,597 0,450 0,350

Метанол при стандартных условиях имеет незначительное дав­ление насыщенных паров. При повышении температуры давление насыщенных паров резко увеличивается".' Так, при увеличении температуры с 10 до 60 °С давление насыщенных паров повы­шается от 54,1 до 629,8 мм рт. ст., а при 100 °С оно составляет 2640 мм рт. ст. углеводородами. Он хорошо поглощает пары воды, двуокись угле­рода и некоторые другие вещества.

Следует указать на способность метанола хорошо растворять большинство известных газов и паров. Так, растворимость гелия, неона, аргона, кислорода в метаноле при стандартных условиях выше, чем растворимость их в ацетоне, бензоле, этиловом спирте, циклогексане и т. д. Растворимость всех этих газов при разбавле­нии метанола водой уменьшается. Высокой растворимостью газов широко пользуются в промышленной практике, применяя метанол и его растворы в качестве поглотителя для извлечения примесей из технологических газов.

Свойства растворов метанола в смеси с другими веществами значительно отличаются от свойств чистого метилового спирта. Интересно рассмотреть изменение свойств системы метанол—во­да. Температура кипения водных растворов метанола закономерно увеличивается при повышении концентрации воды и давления . Температура затвердевания растворов по мере увеличения концентрации метанола понижается: -54 °С при содержании 40% СН3ОН и —132°С при 95% СН3ОН.

Плотность водных растворов метанола увеличивается при по­нижении температуры и почти равномерно уменьшается с увеличе­нием концентрации метанола от плотности воды до плотности ''спирта при измеряемой температуре. Зависимость вязкости от концентрации метанола имеет при всех исследованных температурах максимум при содержании СН3ОН около 40%. В точке максимума вязкость раствора больше вязко­сти чистого метанола.

Метанол смешивается во всех отношениях со значительным числом органических соединений. Со многими из них он образует азеотропные смеси — растворы, перегоняющиеся без изменения состава и температуры кипения, т. е. без разделения; К настояще­му времени известно свыше 100 веществ, в числе которых имеются и соединения, обычно присутствующие в метаноле-сырце. К этим веществам, например, относятся ацетон, метилацетат, метилэтилкетон, метилпропионат и некоторые другие. Необходимо отметить, что азеотропные смеси с содержанием таких соединений, как ме-тилэтилкетон, метилпропионат, пропилформиат, изобутилформиат и ряд других имеют температуру кипения, близкую к температуре кипения чистого метанола (62—64,6 °С).

Метанол сочетает свойства очень слабого основания и еще бо­лее слабой кислоты, что обусловлено наличием алкильной и гидроксильной групп. При окислении метанола кислородом в присутст­вии катализатора образуется *формальдегид:*

СН3ОН + 0,5СО2 ↔ НСНО + Н2О

На этой реакции основан широко применяемый в промышлен­ности метод получения формальдегида, который используют в про­изводстве пластических масс. При действии щелочей металлов водород гидроксильной группы метанола замещается с образова­нием алкоголята

2СН3ОН + 2Na ——> 2CH3ONa + 2Н2

который стоек только в отсутствие воды, так как вода омыляет его до метанола и щелочи:

СН3ОNa + Н2О → СН3ОН + NaOH

С аммиаком метанол образует метиламины:

СН3ОН + NH3 ——> CH3NH2 + Н2О

СН3ОН + СН3NН2 ——> (CH3)2­NH2 + Н2О

CH3OH + (СН3)2NH2 ——> (СН3)3NH2 + Н2О

Эти реакции протекают в паровой фазе в присутствии катали­заторов при 370—400 °С и повышенных давлениях..

Дегидратацией на катализаторе при повышенных температурах получают диметиловый эфир:

2СН3ОН ——> (СН3)2О + Н2О

При взаимодействии метанола и минеральных кислот образуют­ся сложные эфиры. Этот процесс называется этерификацией, и его широко используют в промышленной практике для получения раз­личных метиловых эфиров — метилхлоридов, метилбромидов, метилнитратов, метилсульфатов и др.:

СН3ОН + H2SO4 ——>- СН3SО3ОН + Н2О

Органические кислоты также реагируют с метанолом с образо­ванием сложных эфиров:

СН3ОН + СН3СООН ——> СН3СООСНз + Н2О

1. ***Технологическая схема производства метанола.***

Основным аппаратом в синтезе метанола служит реактор — контактный аппарат, конструкция которого зависит, главным образом, от способа отвода тепла и принципа осуществления процесса синтеза. В современных технологических схемах ис­пользуются реакторы трех типов:

— трубчатые реакторы, в которых катализатор размещен в трубах, через которые проходит реакционная масса, охлаж­даемая водным конденсатом, кипящим в межтрубном простран­стве;

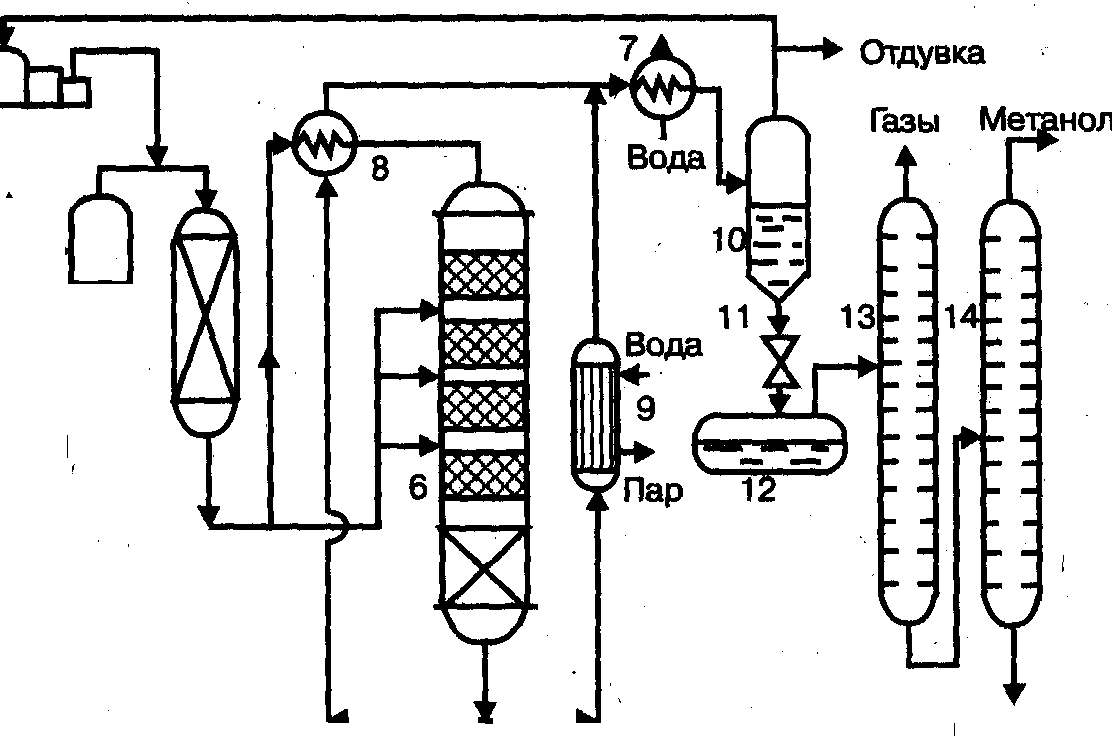
— адиабатические реакторы, с несколькими слоями ката­лизатора, в которых съем тепла и регулирование температуры обеспечивается подачей холодного газа между слоями катали­затора;

—реакторы, для синтеза в трехфазной системе, в которых тепло отводится за счет циркуляции жидкости через котел-ути­лизатор или с помощью встроенных в реактор теплообменни­ков.

Вследствие большого объема производства и весьма крупных капитальных затрат в производстве метанола сейчас использу­ют все три типа технологических процессов.

***На рис. 1*** пред­ставлена технологическая схема производства метанола при низком давлении на цинк-медь-алюминиевом катализаторе из синтез-газа состава: Hg — 67%, СО — 22%, С02 — 9% -объем­ных, полученного конверсией метана, производительностью 400 тыс. т в год.

Очищенный от сернистых соединений синтез-газ сжимается в компрессоре ***1*** до давления 5—9 МПа, охлаждается в холодиль­нике ***3*** и поступает в сепаратор ***4*** для отделения сконденсировавшейся воды. Пройдя сепаратор, синтез-газ смешивается с циркуляционным газом, который поджимается до рабочего дав­ления в компрессоре ***2.*** Газовая смесь проходит через адсорбер.



*Высшие спирты*

***Рис. 1.*** *Технологическая схема производства метанола при низком давлении:*

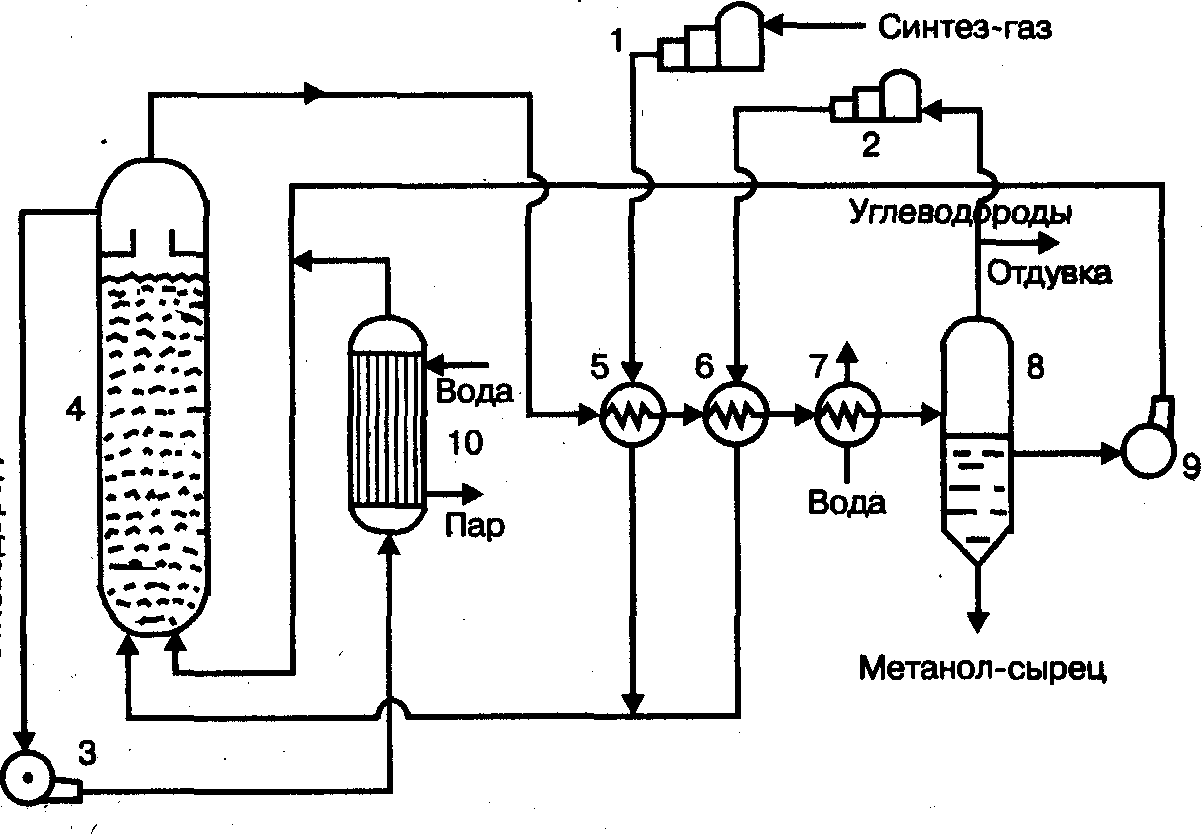
*1 — турбокомпрессор, 2 — циркуляционный компрессор, 3, 7 —холодиль­ники, 4 — сепаратор, 5 — адсорбер, 6 — реактор адиабатического дей­ствия, б — теплообменник, 9 — котел-утилизатор, 10 — сепаратор, 1 1 — дроссель, 12 — сборник метанола-сырца, 13, 14 — ректификационные колонны*

Циркуляционый газ ***5***, где очищается от пентакарбонила железа, образовавшегося при взаимодействии оксида углерода (II) с материалом аппара­туры, и разделяется на два потока. Один поток подогревают в теплообменнике ***8*** и подают в верхнюю часть реактора ***6***, а дру­гой поток вводят в реактор между слоями катализатора для от­вода тепла и регулирования температуры процесса. Пройдя ре­актор, реакционная смесь при температуре около 300°С также делится на два потока. Один поток поступает в теплообменник ***8,*** где подогревает исходный синтез-газ, другой поток проходит через котел-утилизатор ***9,*** вырабатывающий пар высокого дав­ления. Затем, потоки объединяются, охлаждаются в холодиль­нике ***7*** и поступают в сепаратор высокого давления ***10,*** в кото­ром от циркуляционного газа отделяется спиртовой конденсат. Циркуляционный газ дожимается в компрессоре ***2*** и возвраща­ется на синтез. Конденсат метанола-сырца дросселируется в дросселе ***11*** до давления близкого к атмосферному и через сбор­ник ***12*** поступает на ректификацию. В ректификационной ко­лонне ***13*** от метанола отгоняются газы и. диметиловый эфир, которые также сжигаются. Полученный товарный метанол с выходом 95% имеет чистоту 99,95%.

***На рис. 2.*** приведена технологическая схема производства метанола по трехфазному методу на медь-цинковом катализа­торе из синтез-газа, полученного газификацией каменного угля, производительностью 650 тыс. т в год.

Очищенный от соединений серы синтез-газ сжимается в ком­прессоре ***1*** до давления 3—10 МПа, подогревается в теплообмен­нике ***5*** продуктами синтеза до 200— 280°С, смешивается с цир­куляционным газом и поступает в нижнюю часть реактора ***4***. Образовавшаяся в реакторе парогазовая смесь, содержащая до 15% метанола, выходит из верхней части реактора, охлажда­ется последовательно в теплообменниках ***5*** и ***6*** и через холодиль­ник-конденсатор ***7*** поступает в сепаратор ***8***, в котором от жид­кости отделяется циркуляционный газ. Жидкая фаза разде­ляется в сепараторе на два слоя: углеводородный и метанольный. Жидкие углеводороды перекачиваются насосом ***9*** в реактор, соединяясь с потоком углеводородов, проходящих через котел-утилизатор ***10***.

***Циркуляционный газ***



***Рис. 2.*** *Технологическая схема производства метанола в трехфазной системе:*

*1 — компрессор, 2 — циркуляционный компрессор, 3,9 — насосы, 4 – реактор кипящего слоя, 5,6 — теплообменники, 7 — холодильник-конденсатор, 8 — сепаратор, 10 — котел-утилизатор.*

Таким образом жидкая углеводородная фаза циркулирует через реактор снизу вверх, поддерживая ре­жим кипящего слоя тонкодисперсного катализатора в нем, и одновременно обеспечивая отвод реакционного тепла. Метанол-сырец из сепаратора ***8*** поступает на ректификацию или исполь­зуется непосредственно как топливо или добавка к топливу.

Разработанный в 70-х годах трехфазный синтез метанола ис­пользуется в основном, для производства энергетического про­дукта. В качестве жидкой фазы в нем применяются стабильные в условиях синтеза и не смешивающиеся с метанолом углеводо­родные фракции нефти, минеральные масла, полиалкилбензолы. К указанным выше преимуществам трехфазного синтеза метанола следует добавить простоту конструкции реактора, воз­можность замены катализатора в ходе процесса, более эффектив­ное использование теплового эффекта реакции. Вследствие это­го установки трехфазного синтеза более экономичны по сравне­нию с традиционными двухфазными как высокого так и низко­го давления.

1. ***Этиловый спирт. Применение, получение методом сернокислотной гидратации.***

***Этанол***(*этиловый спирт, метилкарбинол, винный спирт, гидроксид пентагидродикарбония, часто в просторечии просто «спирт» или алкоголь*) — C2H5OH   или   CH3-CH2-OH, второй представитель гомологического ряда одноатомных спиртов. Согласно действующему ГОСТ 5964–93, этиловый спирт — легковоспламеняющаяся, бесцветная жидкость с характерным запахом. Согласно устаревшему ГОСТ от 1972 года, этиловый спирт — это легковоспламеняющаяся, бесцветная жидкость с характерным запахом, относится к сильнодействующим наркотикам, вызывающим сначала возбуждение, а затем паралич нервной системы (ГОСТ 18300 — 72 п. 5.1.). Действующий компонент алкогольных напитков. Растворяется в воде в любых количествах.

Этанол принадлежит к числу многотоннажных и широко применяемых продуктов органического синтеза. Он является хорошим, хотя и огнеопасным растворителем; в больших количествах используется в пищевой и медицинской промышленности. Служит горючим в жидкостных ракетных двигателях, антифризом и т. д. Как промежуточный продукт органического синтеза этанол имеет важное значение для получения сложных эфиров: хлороформа, хлораля, диэтилового эфира, ацетальдегида и уксусной кислоты.

В нашей стране процесс производства синтетического этанола посредством гидратации этилена осуществляется двумя способами: сернокислотной и прямой гидратацией. Первый способ внедрен в промышленном масштабе с 1952г, второй получил широкое распространение в последние десятилетия.

В начале тридцатых годов в Советском Союзе М.А. Далиным с сотрудниками были проведены исследования сернокислотной гидратации олефинов и в 1936 году в Баку была создана первая промышленная установка по получению этилового спирта из нефтяных газов.

Сернокислотная гидратация олефинов является обратимым процессом. Она протекает в две стадии:

CH2=CH2 + Н2SO4 ↔ CH2OSO2OHCH3 + H2O ↔ CH2OHCH3+ Н2SO4

Первая стадия – взаимодействие олефинов с серной кислотой – протекает через образование карбоний-иона, то есть как электрофильное замещение по правилу Марковникова. Поэтому сернокислотная гидратация олефинов выше С2 позволяет получать только вторичные и третичные спирты.

Серная кислота в этом процессе играет роль и катализатора и реагента. Сначала происходит отщепление протона от молекулы кислоты:

Н2SO4 ↔ Н+ + -OSO2OH

Под действием его из молекулы олефина образуется карбоний ион

CH2=CH2 + Н+ → CH2+CH3

который далее реагирует с серной кислотой с отщеплением от неё протона и образованием алкилсульфатов:

CH2+CH3 +Н2SO4 ↔ CH2OSO2OHCH3 + Н+

Если в системе присутствует вода, могут также образовываться ионы алкоксония, которые разлагаются с образованием спирта:

CH2+CH3 + H2O↔ CH2(H2O) +CH3 → C2H5OH + Н+

Наряду с этим протекает ряд побочных реакций:

а)образование диалкил сульфатов:

CH2OSO2OHCH3 + CH2=CH2 → (CH3CH2)2SO4 + Н2SO4

б) образование простых эфиров из двух молекул спирта с отщеплением воды:

2C2H5OH +Н2SO4 (С2Н5)2О + H2O

Причём предполагается, что фактически сначала спирт реагирует с карбоний-ионом, а потом от продукта присоединения отщепляется протон:

C2H5OH + CH2 +CH3 (С2Н5)2О + H2

в) образование карбонильных соединений (альдегидов) при дегидрировании спирта:

C2H5OHC2H4O + H2

г) полимеризация олефинов:

nCH2=CH2 (CH2–CH2)n

Из-за этих побочных реакций при гидратации олефинов наряду со спиртами получаются небольшие количества эфиров, альдегидов и полимеров. Кроме того, образование нерасщепляющихся сульфопроизводных приводит к повышенному расходу серной кислоты.

Наиболее низкой реакционной способностью при взаимодействии с серной кислотой обладает этилен. Относительная скорость поглощения разных олефинов 80% серной кислотой меняется следующим образом: этилен (1), пропилен (500), бутилен-1(1 000), изобутилен (16 000).

Видно, что с увеличением молекулярного веса олефинов их реакционная способность возрастает. Олефины изостроения также обладают очень высокой реакционной способностью. Поскольку олефины в зависимости от молекулярного веса и строения реагируют с серной кислотой с разной скоростью, для каждого из них подбирают свои условия: концентрация кислоты, температуру, давление.

**Применение**

[**Топливо**](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%BE%D0%BF%D0%BB%D0%B8%D0%B2%D0%BE)

Этанол может использоваться как топливо, в т. ч. для [ракетных двигателей](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B0%D0%BA%D0%B5%D1%82%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D0%B4%D0%B2%D0%B8%D0%B3%D0%B0%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C), двигателей внутреннего сгорания в чистом виде. Ограничено в силу своей [гигроскопичности](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B8%D0%B3%D1%80%D0%BE%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%BF%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C) (отслаивается) используется в смеси с классическими нефтяными жидкими топливами. Применяется для выработки высококачественного топлива и компонента бензинов — [Этил-трет-бутилового эфира](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D1%82%D0%B8%D0%BB-%D1%82%D1%80%D0%B5%D1%82-%D0%B1%D1%83%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D1%8B%D0%B9_%D1%8D%D1%84%D0%B8%D1%80), более независимого от ископаемой органики, чем [МТБЭ](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B5%D1%82%D0%B8%D0%BB-%D1%82%D1%80%D0%B5%D1%82-%D0%B1%D1%83%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D1%8B%D0%B9_%D1%8D%D1%84%D0%B8%D1%80).

[**Химическая промышленность**](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%BC%D1%8B%D1%88%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C)

* Служит сырьём для получения многих химических веществ, таких, как [ацетальдегид](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%86%D0%B5%D1%82%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%B4%D0%B5%D0%B3%D0%B8%D0%B4), [диэтиловый эфир](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B8%D1%8D%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D1%8B%D0%B9_%D1%8D%D1%84%D0%B8%D1%80), [тетраэтилсвинец](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B0%D1%8D%D1%82%D0%B8%D0%BB%D1%81%D0%B2%D0%B8%D0%BD%D0%B5%D1%86), [уксусная кислота](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A3%D0%BA%D1%81%D1%83%D1%81%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D0%BA%D0%B8%D1%81%D0%BB%D0%BE%D1%82%D0%B0), [хлороформ](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%BB%D0%BE%D1%80%D0%BE%D1%84%D0%BE%D1%80%D0%BC), [этилацетат](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%B0%D1%86%D0%B5%D1%82%D0%B0%D1%82), [этилен](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%B5%D0%BD) и др.;
* Широко применяется как [растворитель](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%D1%80%D0%B8%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C) (в [лако](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D0%B0%D0%BA)[красочной](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%80%D0%B0%D1%81%D0%BA%D0%B0) промышленности, в производстве товаров [бытовой химии](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D1%8B%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D1%8F_%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%8F) и многих других областях);
* Является компонентом [антифриза](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BD%D1%82%D0%B8%D1%84%D1%80%D0%B8%D0%B7) и [стеклоомывателей](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D1%82%D0%B5%D0%BA%D0%BB%D0%BE%D0%BE%D0%BC%D1%8B%D0%B2%D0%B0%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C).
* В бытовой химии этанол применяется в чистящих и моющих средствах, в особенности для ухода за стеклом и сантехникой. Является растворителем для репеллентов.

[**Медицина**](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B5%D0%B4%D0%B8%D1%86%D0%B8%D0%BD%D0%B0)

В медицине этиловый спирт в первую очередь используется как [антисептик](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BD%D1%82%D0%B8%D1%81%D0%B5%D0%BF%D1%82%D0%B8%D0%BA)

* как обеззараживающее и подсушивающее средство, наружно;
* дубящие свойства 96%-го этилового спирта используются для обработки операционного поля или в некоторых методиках обработки рук хирурга;
* растворитель для [лекарственных средств](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D0%B5%D0%BA%D0%B0%D1%80%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B5_%D1%81%D1%80%D0%B5%D0%B4%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B0), для приготовления [настоек](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%BE%D0%B9%D0%BA%D0%B0_%28%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D0%B0%D1%80%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D1%84%D0%BE%D1%80%D0%BC%D0%B0%29), [экстрактов](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BA%D1%81%D1%82%D1%80%D0%B0%D0%BA%D1%82) из растительного сырья и др.;
* [консервант](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BD%D1%81%D0%B5%D1%80%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D1%82) настоек и [экстрактов](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BA%D1%81%D1%82%D1%80%D0%B0%D0%BA%D1%82) (минимальная концентрация 18 %);
* пеногаситель при подаче кислорода, искусственной вентиляции легких;
* в согревающих компрессах;
* для физического охлаждения при [лихорадке](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D0%B8%D1%85%D0%BE%D1%80%D0%B0%D0%B4%D0%BA%D0%B0) (для растирания)[[2]](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D1%82%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D0%BB#cite_note-1);
* антидот при отравлении [этиленгликолем](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B3%D0%BB%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D1%8C) и [метиловым спиртом](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B5%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D1%8B%D0%B9_%D1%81%D0%BF%D0%B8%D1%80%D1%82);

[**Парфюмерия**](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B0%D1%80%D1%84%D1%8E%D0%BC%D0%B5%D1%80%D0%B8%D1%8F) **и** [**косметика**](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D1%81%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%B8%D0%BA%D0%B0)

Является универсальным растворителем различных веществ и основным компонентом [духов](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D1%83%D1%85%D0%B8), [одеколонов](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%B4%D0%B5%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%BD), аэрозолей и т. п. Входит в состав разнообразных средств, включая даже такие как зубные пасты, шампуни, средства для душа, и т. д.

[**Пищевая промышленность**](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B8%D1%89%D0%B5%D0%B2%D0%B0%D1%8F_%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%BC%D1%8B%D1%88%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C)

Наряду с водой, является необходимым компонентом [спиртных напитков](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BB%D0%BA%D0%BE%D0%B3%D0%BE%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D1%8B%D0%B5_%D0%BD%D0%B0%D0%BF%D0%B8%D1%82%D0%BA%D0%B8) ([водка](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%BE%D0%B4%D0%BA%D0%B0), [виски](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%B8%D1%81%D0%BA%D0%B8), [джин](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B6%D0%B8%D0%BD) и др.). Также в небольших количествах содержится в ряде напитков, получаемых брожением, но не причисляемых к алкогольным ([кефир](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B5%D1%84%D0%B8%D1%80), [квас](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B2%D0%B0%D1%81), [кумыс](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%83%D0%BC%D1%8B%D1%81), [безалкогольное пиво](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%B5%D0%B7%D0%B0%D0%BB%D0%BA%D0%BE%D0%B3%D0%BE%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%BE%D0%B5_%D0%BF%D0%B8%D0%B2%D0%BE) и др.). Содержание этанола в свежем кефире ничтожно (0,12 %), но в долго стоявшем, особенно в тёплом месте, может достичь 1 %. В [кумысе](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%83%D0%BC%D1%8B%D1%81) содержится 1−3 % этанола (в крепком до 4,5 %), в квасе — от 0,6 до 2,2 %.

Растворитель для пищевых [ароматизаторов](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%B8%D0%B7%D0%B0%D1%82%D0%BE%D1%80). Применяется как консервант для хлебобулочных изделий, а также в [кондитерской промышленности](http://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%9A%D0%BE%D0%BD%D0%B4%D0%B8%D1%82%D0%B5%D1%80%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%BC%D1%8B%D1%88%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C&action=edit&redlink=1).

Зарегистрирован в качестве [пищевой добавки **E1510**](http://ru.wikipedia.org/wiki/E1000-E1999).

[Энергетическая ценность](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BD%D0%B5%D1%80%D0%B3%D0%B5%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D1%86%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C) этанола — 7,1 ккал/г.

1. ***Получение этилового спирта методом прямой гидратации этилена. Технологическая схема.***

В промышленности методом прямой гидратации получают этиловый и изопропиловый спирты. Прямая гидратация олефинов заключается в непосредственном присоединении воды к олефинам:

С2Н4 + H2O ↔ C2H5OH

Синтез этилового спирта удалось осуществить лишь после того, как были изысканы достаточно активные катализаторы процесса. При газофазной гидратации в качестве катализаторов применяются фосфорная кислота или окись вольфрама на носителях. На последнем катализаторе процесс проводят и в жидкой фазе.

Газофазная реакция прямой гидратации олефинов обратима и идёт с выделением тепла. Тепловой эффект зависит от строения исходных олефинов и их молекулярного веса:

С2Н4 + H2O ↔ C2H5OH + 10,9 ккал/моль (45,6 кДж/моль);

Поскольку реакция идёт с выделением тепла и уменьшением объёма, ей благоприятствуют пониженные температуры и повышенные давления. Константа равновесия реакции равна: lgKр = (2100/T) – 6,195, где Т – температура, К. Практический выбор условий связан со скоростью реакции и, следовательно, с активностью катализатора. Реакцию удаётся реализовать при температурах от 200 до 300 °C, но эти условия термодинамически неблагоприятны для этилена. Поэтому на промышленных катализаторах степень конверсии олефинов в спирт низка.

Также, как и в случае сернокислотной гидратации, присоединение воды происходит по правилу Марковникова.

Механизм прямой гидратации олефинов в присутствии фосфорной кислоты был предложен Н.М.Чирковым. Первая стадия заключается в физическом растворении этилена в плёнке фосфорной кислоты на поверхности носителя. Затем происходит отщепление протона от молекулы кислоты:

H3PO4 ↔ Н+ + H2PO4-

Известно, что олефины, как и ароматические углеводороды являются слабыми основаниями, поэтому прямую гидратацию олефинов можно рассматривать как реакцию электрофильного замещения. Этилен образует с протоном π-комплекс, который переходит в более стабильный ион карбония. Далее ион карбония взаимодействует с водой за счёт неподелённой электронной пары атома кислорода; в данном случае проявляется нуклеофильность воды, обладающей амфотерными свойствами. В результате образуется ион алкоксония, который отщепляет протон с образованием спирта:

С2Н4 +Н+↔π-комплекс↔CH2+CH3 + H2O↔CH2(H2O) +CH3 +Н+↔C2H5OH

В производстве этилового спирта прямой гидратацией этилена наиболее широкое применение получил фосфорнокислотный катализатор на твёрдом носителе.

Катализаторы прямой гидратации не должны разрушаться под действием влаги, поэтому такой катализатор, как фосфорная кислота на кизельгуре, не применим – он не имеет скелета и легко разрушается. В качестве носителя для фосфорной кислоты применяют силикагель и алюмосиликат. Обычный шариковый алюмосиликат обрабатывают 20% -ной серной кислотой; при этом содержание оксида алюминия в нём снижается, а содержание оксида кремния повышается (излишнее количество оксида алюминия приводит к образованию малоактивных фосфатов алюминия). Затем носитель пропитывают 65%-ной фосфорной кислотой и сушат при 100°C. Готовый катализатор содержит 35-40% фосфорной кислоты. Если (как это и принято чаще всего) в качестве носителя используют шариковый силикагель, его обрабатывают водяным паром с целью пассивации.

В условиях реакции фосфорная кислота, осаждённая на носителе, растворена в плёнке воды, адсорбированной на поверхности пор, и реакция фактически протекает в жидкой плёнке фосфорной кислоты. Кислотный катализ, таким образом, сводится к гомогенному катализу в жидкой плёнке катализатора.

Как и в случае сернокислотной гидратации, при прямой гидратации этилена протекает ряд других реакций приводящих к побочным продуктам. За счёт взаимодействия иона карбония со спиртом образуется диэтиловый эфир:

C2H5OH + CH2 +CH3 (С2Н5)2О + H2

За счёт дегидрирования спирта образуется ацетальдегид

C2H5OH C2H4O+ H2

Причём реакция сопровождается образованием этана. Путём полимеризации этилена образуются полимеры:

CH2+CH3 + CH2CH2 CH2+CH3CH2CH2 и т.д.

По опытным данным конвертированный этилен расходуется на образование различных продуктов таким образом (в масс.%): на этанол – 94,5; на диэтиловый эфир – 2,5; на ацетальдегид – 2,0; на полимеры и сложные эфиры – 1,0.

**Технологическая схема процесса**

Процесс прямой гидратации этилена включает следующие стадии:

1. компримирование свежего этилена и дополнительное компримирование циркулирующего этилена;

2. нагревание этилена, приготовление паро-газовой смеси и её подогревание;

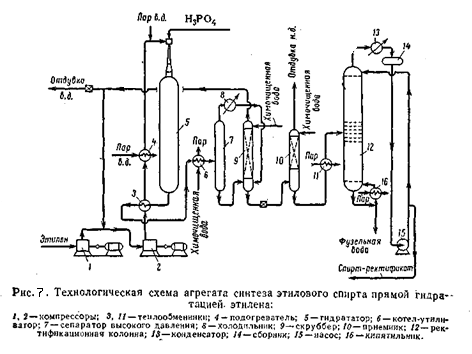
3. контактирование парогазовой смеси с катализатором;

4. нейтрализацию фосфорной кислоты, уносимой из реактора;

5. охлаждение парогазовой смеси и конденсацию паров спирта и воды;

6. ректификацию спирта – сырца.

На рисунке приведена принципиальная технологическая схема агрегата синтеза этанола прямой гидратацией этилена. Свежий этилен под давлением 20 – 23 кгс/см2 поступает на приём компрессора ***1,*** сжимается до 70 кгс/см2 и смешивается с циркулирующим этиленом. Газовая смесь циркуляционным компрессором ***2*** сжимается до 80 кгс/см2 и направляется в теплообменник ***3***, где подогревается за счёт тепла обратного газа.



Далее газ нагревается в подогревателе ***4*** паром высокого давления до 220°C. Такая температура установлена для начала цикла синтеза. В конце цикла эта температура должна достигать 260°C. После подогревателя ***4*** прямой газ смешивается с перегретым (450°C) паром высокого давления (80 кгс/см2); в результате температура смеси составляет 275°C в начале цикла и 285 - 290°C в конце.

В смесителе, установленном в верхней части гидрататора ***5***, паро-газовая смесь смешивается с 7% фосфорной кислотой и поступает в гидрататор ***5***. Газ проходит слой катализатора сверху вниз, причём за счёт реакционного тепла температура повышается на 18 – 20 °C, то есть до 293 °C в начале цикла и до 303 – 308 °C в конце. Выходящий из гидрататора реакционный газ уносит с собой некоторое количество фосфорной кислоты. Нейтрализация её осуществляется впрыскиванием в реакционный газ щелочного спирта-водного конденсата. Температура газа при этом снижается до 220 °C.

После нейтрализации реакционный газ проходит теплообменник ***3,*** где охлаждается с 220 до 194°C, и далее котёл-утилизатор ***6,*** где генерируется пар давлением 5 кгс/см2. Из котла утилизатора газ и сконденсировавшаяся жидкость (145°C) направляется в сепаратор ***7.*** отделённый от жидкости газ из сепаратора охлаждается в холодильнике ***8,*** где конденсируются пары спирта и воды. Несконденсировавшийся газ и конденсат из холодильника ***8*** направляются в насадочный скруббер ***9***, где остатки этанола поглощаются умягченной водой. Газ из скруббера идёт на смешение со свежим этиленом. Для вывода из системы накопившихся инертных примесей часть газа через регулятор давления сбрасывают в цех компрессии.

Спирто-водный конденсат из скруббера дросселируют и направляют в приёмник ***10.*** выделившийся при дросселировании газ отмывают от паров спирта умягчённой водой в насадочной части приёмника ***10*** и через регулятор давления направляют в цех компрессии. Спирто-одный конденсат из приёмника ***10*** нагревают до 80°C в теплообменнике ***11*** и направляют на ректификацию в колонну ***12.*** Температура на верху колонны 80°C, внизу 109°C; давление 1,1 – 1,4 кгс/см2. подвод тепла в низ колонны осуществляют через кипятильник 16, обогреваемый паром давлением 3 кгс/см2 из котла-утилизатора.

Пары спирта (азеотропная смесь) с верха колонны ***12*** поступают в конденсатор ***13,*** где конденсируются и охлаждаются до 75 °C. Конденсат стекает в сборник ***14,*** откуда часть спирта подаётся насосом ***15*** на орошение колонны ***12***. Остальное количество выводится с установки. Фузельная вода с низа колонны выводится в канализацию.

Рассмотренная схема обладает рядом недостатков; в первую очередь, велик расход водяного пара высокого давления. Кроме того, унос фосфорной кислоты парогазовой смесью приводит к необходимости нейтрализации смеси путём впрыскивания щелочного раствора спирто-водного конденсата; это снижает температуру паро-газовой смеси и уменьшает возможности регенерации тепла.

Использование пара высокого давления можно полностью исключить за счёт генерации пара в системе теплообмена. Для этого в поток прямого газа подают химически очищенную воду под давлением, и в процессе теплообмена с обратным газом вода испаряется. Теплообмен осуществляется в специальных теплообменниках сатураторах.

1. ***Состав нефти. Важнейшие нефтепродукты.***

***Нефть***— жидкость от светло-коричневого (почти бесцветная) до тёмно-бурого (почти чёрного) цвета (хотя бывают образцы даже изумрудно-зелёной нефти). Средняя [молекулярная масса](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BE%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%83%D0%BB%D1%8F%D1%80%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D0%BC%D0%B0%D1%81%D1%81%D0%B0) 220—300 г/моль (редко 450—470). [Плотность](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BB%D0%BE%D1%82%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C_%D0%B2%D0%B5%D1%89%D0%B5%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B0) 0,65—1,05 (обычно 0,82—0,95) г/см³; нефть, плотность которой ниже 0,83, называется **лёгкой**, 0,831—0,860 — **средней**, выше 0,860 — **тяжёлой**. Плотность нефти, как и других углеводородов, сильно зависит от температуры и давления. Она содержит большое число разных органических веществ и поэтому характеризуется не температурой кипения, а температурой начала кипения жидких углеводородов (обычно >28 °C, реже ≥100 °C в случае тяжелых не́фтей) и фракционным составом — выходом отдельных фракций, перегоняющихся сначала при атмосферном давлении, а затем под вакуумом в определённых температурных пределах, как правило до 450—500°С (выкипает ~ 80 % объёма пробы), реже 560—580 °С (90—95 %). [Температура кристаллизации](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B5%D0%BC%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B0%D1%82%D1%83%D1%80%D0%B0_%D0%BF%D0%BB%D0%B0%D0%B2%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D1%8F) от −60 до + 30 °C; зависит преимущественно от содержания в нефти [парафина](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B0%D1%80%D0%B0%D1%84%D0%B8%D0%BD) (чем его больше, тем температура кристаллизации выше) и лёгких фракций (чем их больше, тем эта температура ниже). [Вязкость](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D1%8F%D0%B7%D0%BA%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C) изменяется в широких пределах (от 1,98 до 265,90 мм²/с для различных не́фтей, добываемых в [России](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%BE%D1%81%D1%81%D0%B8%D1%8F)), определяется фракционным составом нефти и её температурой (чем она выше и больше количество лёгких фракций, тем ниже вязкость), а также содержанием смолисто-[асфальтеновых](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%81%D1%84%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%82%D0%B5%D0%BD%D1%8B) веществ (чем их больше, тем вязкость выше). Удельная [теплоёмкость](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B5%D0%BF%D0%BB%D0%BE%D1%91%D0%BC%D0%BA%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C) 1,7—2,1 кДж/(кг∙К); удельная теплота сгорания (низшая) 43,7—46,2 МДж/кг; диэлектрическая проницаемость 2,0—2,5; электрическая проводимость от 2∙10-10 до 0,3∙10−18 Ом−1∙см−1.

***Нефть***— легко воспламеняющаяся жидкость; [температура вспышки](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B5%D0%BC%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B0%D1%82%D1%83%D1%80%D0%B0_%D0%B2%D1%81%D0%BF%D1%8B%D1%88%D0%BA%D0%B8) от −35 до +121 °C (зависит от фракционного состава и содержания в ней растворённых газов). Нефть растворима в органических растворителях, в обычных условиях не растворима в воде, но может образовывать с ней стойкие [эмульсии](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BC%D1%83%D0%BB%D1%8C%D1%81%D0%B8%D1%8F). В технологии для отделения от нефти воды и растворённой в ней соли проводят [обезвоживание](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%B1%D0%B5%D0%B7%D0%B2%D0%BE%D0%B6%D0%B8%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B5) и [обессоливание](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%B1%D0%B5%D1%81%D1%81%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B5).

### Общий состав

Нефть представляет собой смесь около 1000 индивидуальных веществ, из которых большая часть — жидкие углеводороды (> 500 веществ или обычно 80—90 % по массе) и гетероатомные органические соединения (4—5 %), преимущественно сернистые (около 250 веществ), азотистые (> 30 веществ) и кислородные (около 85 веществ), а также металлоорганические соединения (в основном ванадиевые и никелевые); остальные компоненты — растворённые углеводородные газы (C1-C4, от десятых долей до 4 %), вода (от следов до 10 %), минеральные соли (главным образом хлориды, 0,1—4000 мг/л и более), растворы солей органических кислот и др., механические примеси (частицы глины, песка, известняка).

### Углеводородный состав

В основном в нефти представлены парафиновые (обычно 30—35, реже 40—50 % по объёму) и нафтеновые (25—75 %). В меньшей степени — соединения ароматического ряда (10—20, реже 35 %) и смешанного, или гибридного, строения (например, парафино-нафтеновые, нафтено-ароматические).

### Элементный состав нефти и гетероатомные компоненты

Наряду с углеводородами в состав нефти входят вещества, содержащие примесные атомы. Серосодержащие — [*H2S*](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%B5%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%B4%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%B4), [меркаптаны](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B5%D1%80%D0%BA%D0%B0%D0%BF%D1%82%D0%B0%D0%BD%D1%8B), моно- и дисульфиды, [тиофены](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B8%D0%BE%D1%84%D0%B5%D0%BD) и [тиофаны](http://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%A2%D0%B8%D0%BE%D1%84%D0%B0%D0%BD&action=edit&redlink=1), а также полициклические и т. п. (70—90 % концентрируется в остаточных продуктах — [мазуте](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B0%D0%B7%D1%83%D1%82) и [гудроне](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D1%83%D0%B4%D1%80%D0%BE%D0%BD)); азотсодержащие — преимущественно гомологи [пиридина](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B8%D1%80%D0%B8%D0%B4%D0%B8%D0%BD), [хинолина](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%B8%D0%BD%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D0%BD), [индола](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%BD%D0%B4%D0%BE%D0%BB), [карбазола](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D1%80%D0%B1%D0%B0%D0%B7%D0%BE%D0%BB), [пиррола](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B8%D1%80%D1%80%D0%BE%D0%BB), а также порфирины (большей частью концентрируется в тяжелых фракциях и остатках); кислородсодержащие — [нафтеновые](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B0%D1%84%D1%82%D0%B5%D0%BD%D1%8B) кислоты, [фенолы](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B5%D0%BD%D0%BE%D0%BB%D1%8B), смолисто-асфальтеновые и др. вещества (сосредоточены обычно в высококипящих фракциях). Элементный состав (%): 82-87 С; 11-14,5 Н; 0,01-6 S (редко до 8); 0,001-1,8 N; 0,005—0,35 O (редко до 1,2) и др. Всего в нефти обнаружено более 50 элементов. Так, наряду с упомянутыми, в нефти присутствуют [V](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%B9)(10-5 — 10-2%), [Ni](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B8%D0%BA%D0%B5%D0%BB%D1%8C)(10-4-10-3%), [Cl](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%BB%D0%BE%D1%80) (от следов до 2•10-2%) и т. д. Содержание указанных соединений и примесей в сырье разных месторождений колеблется в широких пределах, поэтому говорить о среднем химическом составе нефти можно только условно.

**Нефтепродукты и их применение.** Так как нефть — это смесь углеводородов различного молекулярного веса, имеющих разные температуры кипения, то перегонкой её разделяют на отдельные нефтепродукты: ***бензин,***содержащий наиболее лёгкие углеводороды, кипящие от 40 до 200°, с числом атомов углерода в молекулах от 5 до 11; ***лигроин****,* содержащий углеводороды с большим числом атомов углерода, с темп, кипения от 120 до 240°; ***керосин***с темп, кипения от 150 до 310° и, далее, ***соляровое масло.***После отгонки из нефти этих продуктов остаётся вязкая чёрная жидкость — ***мазут.***

***Бензин*** применяется в качестве горючего для двигателей внут­реннего сгорания. В зависимости от назначения он подразделяется на два основных сорта: авиационный и автомобильный. Бензин ис­пользуется также в качестве растворителя масел, каучука, для очистки тканей от жирных пятен и т. п. ***Керосин*** применяется как горючее для тракторов. Он используется также для освещения. ***Соляровое масло*** применяется в качестве горючего для дизелей.

Из ***мазута*** путём дополнительной перегонки получают смазоч­ные масла для смазки различных механизмов. Перегонку ведут под уменьшенным давлением, чтобы снизить температуру кипения углеводородов и избежать разложения их при нагревании.

После перегонки мазута остаётся нелетучая тёмная масса — ***гудрон,***идущая на асфальтирование улиц.

Из некоторых сортов нефти выделяют твёрдые углеводороды — так называемый ***парафин***(идущий, например, на изготовление све­чей) и смесь жидких углеводородов с твёрдыми — ***вазелин.***

Кроме переработки на смазочные масла, мазут применяется в качестве топлива в заводских и паровозных топках, в которые он подаётся при помощи форсунок. Большие количества мазута подвергаются химической переработке в бензин и другие виды топлива.

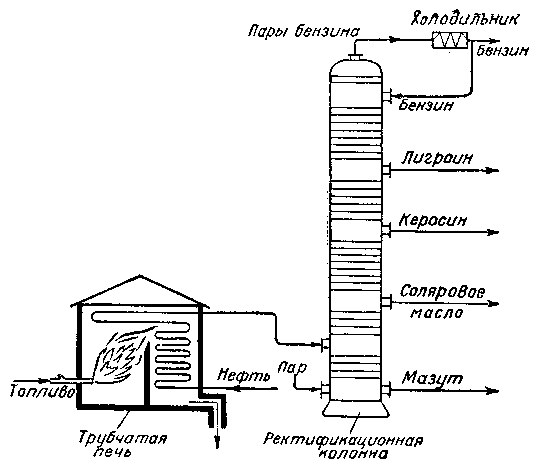
1. ***Первичная переработка нефти. Прямая перегонка.***

***Перегонка нефти.*** Сначала перегонку нефти в промышленности производили по тому же принципу, что и в лабо­раторном опыте. Нефть нагревали в особых резервуарах — «ку­бах», выделяющиеся пары отбирали в определённых интервалах температур и конденсировали, получая таким образом бензин, керосин и другие нефтепродукты. Но когда сильно возросла по­требность в жидком топливе, такой способ оказался невыгодным, так как он требовал много времени и большого расхода топлива на на­гревание нефти, не обеспечивал высокой производительности и до­статочно хорошего разделения нефти на отдельные нефтепродукты.

В настоящее время перегонку нефти в промышленности произ­водят на непрерывно действующих так называемых трубчатых установках ***(рис. 1),*** отвечающих требованиям современного про­изводства. Установка состоит из двух сооружений — трубчатой печи для нагрева нефти и ректификационной колонны для разде­ления нефти на отдельные продукты.

Трубчатая печь представляет собой помещение, выложенное внутри огнеупорным кирпичом. Внутри печи расположен много­кратно изогнутый стальной трубопровод. Печь обогревается горя­щим мазутом, подаваемым в неё при помощи форсунок. По трубо­проводу непрерывно, с помощью насоса, подаётся нефть. В нём она быстро нагревается до 300—325° и в виде смеси жидкости и пара поступает далее в ректификационную колонну.

Ректификационная колонна имеет внутри ряд горизонтальных перегородок с отверстиями — так называемых тарелок. Пары нефти, поступая в колонну, поднимаются вверх и проходят через отверстия в тарелках. Постепенно охлаждаясь, они сжижаются на тех или иных тарелках в зависимости от температур кипения. Углеводороды, менее летучие, сжижаются уже на первых тарелках, образуя соляровое масло; более летучие углеводороды собираются выше и образуют керосин; ещё выше собирается лигроин; наиболее летучие углеводороды выходят в виде паров из колонны и образуют бензин. Часть бензина подаётся в колонну в виде орошения для охлаждения и конденсации поднимающихся паров. Жидкая часть нефти, поступающей в колонну, стекает по тарелкам вниз, обра­зуя мазут. Чтобы облегчить испарение летучих углеводородов, задерживающихся в мазуте, снизу навстречу стекающему мазуту подают перегретый пар.



***Рисунок 1. Схема трубчатой установки для непрерывной перегонки нефти.***

***Устройство тарелок*** .

Отверстия в тарелках, через которые проходят поднимающиеся кверху пары, имеют небольшие патрубки, покрытые сверху кол­пачками с зубчатыми краями. Через зазоры, образующиеся в месте соприкосновения колпачка с тарелкой, и проходят вверх пары углеводородов. Пробулькивая через жидкость на тарелке, пары охлаждаются, вследствие чего наименее летучие составные части их сжижаются, а более летучие увлекаются на следующие тарелки. Жидкость, находящаяся на тарелке, нагревается проходящими парами, вследствие чего летучие углеводороды из неё испаряются и поднимаются кверху. Избыток жидкости, собирающейся на та­релке, стекает по переточной трубке на нижерасположенную тарелку, где проходят аналогичные явления. Процессы испарения и конденсации, многократно повторяясь на ряде тарелок, приво­дят к разделению нефти на нужные продукты.

***8.Классификация методов переработки нефти.***

**Термический крекинг**

*1. Термический крекинг жидкого нефтяного сырья под высоким давлением (от 20 до 70 ат).*

*2. Термический крекинг нефтяных остатков при низком давле­нии (коксование, деструктивная перегонка).*

*3. Пиролиз жидкого и газообразного нефтяного сырья.*

Вся эта группа процессов характеризуется применением в зоне реакции высоких температур — примерно от 450 до 1200° С. Под действием высокой температуры нефтяное сырье разлагается (соб­ственно крекинг). Этот процесс сопровождается вторичными реак­циями уплотнения вновь образовавшихся углеводородных молекул.

***Термический крекинг*** ***под высоким давлением*** применяют для переработки относительно легких видов сырья (от лигроина до мазу­та включительно) с целью получения автомобильного бензина. Процесс ведут при 470—540° С. При переработке нефтяных остат­ков — полугудронов и гудронов — целевым продуктом обычно является котельное топливо, получаемое в результате снижения вязкости исходного остатка. Такой процесс неглубокого разложения сырья носит название легкого крекинга, или висбрекинга. Вис-брекинг проводят под давлением около 20 *ат.*

***Термический крекинг*** ***нефтяных остатков при низком давлении*** проводят в направлении их «декарбонизации», т. е. концентрирования асфальто-смолистых веществ сырья в твердом продукте — коксе и получения в результате этого более богатых водородом продуктов: газойля, бензина и газа. Такая форма термического крекинга назы­вается коксованием. Нередко кокс является целевым продуктом этого процесса.

Разновидность термического крекинга нефтяных остатков при низком давлении — так называемая *деструктивная перегонка,* направлена на получение максимального выхода соляровых фракций при минимальном количестве тяжелого жидкого остатка\*.

Коксование и деструктивную перегонку проводят при давлении, близком к атмосферному, и температуре 450—550° С.

***Пиролиз —*** наиболее жесткая форма термического крекинга. Сырье пиролиза весьма разнообразно. Температура процесса 670 — 800° С и выше, давление близко к атмосферному. Цель процесса — получение газообразных непредельных углеводородов, в основном этилена; в качестве побочных продуктов образуются ароматические углеводороды (бензол, толуол, нафталин).

Существуют и промежуточные формы термического крекинга, например ***парофазный крекинг***, осуществляемый при низком давле­нии и температуре около 600° С. Парофазный крекинг предназначен для производства бензина; одновременно получаются и большие выходы газа, богатого непредельными углеводородами. В настоящее время промышленных установок парофазного крекинга не соору­жают.

Предложен также вариант процесса коксования остаточного сырья при жестком режиме (около 600° С) с целью повышенного газообразования и ароматизации жидких продуктов. Продукты крекинга могут быть использованы как сырье для нефтехимических синтезов.

**Каталитические процессы крекинга и риформинга**

*1. Каталитический крекинг нефтяного сырья типа газойлей (реже — остаточного) на алюмосиликатных катализаторах.*

*2. Каталитический риформинг (преобразование) бензиновых фракций в присутствии платинового или окисномолибденового катализатора.*

Основное назначение ***каталитического крекинга*** — получение бензина и дизельного топлива. Температура процесса 450—500° С, т. е. близка к температуре термического крекинга, но качество получаемого бензина значительно выше.

Сущность ***каталитического риформинга*** заключается в ароматиза­ции бензиновых фракций, протекающей в результате каталитического преобразования нафтеновых и парафиновых углеводородов. Про­дуктами процесса являются высокооктановый ароматизированный бензин или, после соответствующих операций с целью их извлечения, индивидуальные ароматические углеводороды (бензол, толуол, кси­лолы), которые используют в нефтехимической промышленности.

**Гидрогенизационные процессы**

В результате термокаталитических преобразований нефтяного сырья под давлением водорода можно получать продукты крекинга весьма благоприятного состава. В зависимости от глубины и назна­чения воздействия водорода различают следующие разновидности гидрогенизационных процессов.

***1. Гидроочистка.*** Процесс проводят с целью облагораживания бензинов, дизельных топлив, масел и других нефтепродуктов путем разрушения содержащихся в них сернистых соединений и удаления серы в виде сероводорода \*.

***2. Деструктивная гидрогенизация.*** Процесс заключается в кре­кинге твердого и жидкого сырья под давлением 300—700 *ат.*Высо­кое парциальное давление водорода в зоне реакции позволяет под­вергать крекингу такие тяжелые виды сырья, как уголь, сланцы, тяжелую смолу полукоксования углей и нефтяные остатки типа гудрона. Температура процесса 420—500° С. Катализаторы содер­жат железо, вольфрам, молибден, никель. Целевым продуктом является обычно бензин, но можно отбирать и более тяжелые дистил­ляты (типа дизельного и котельного топлив).

***3. Гидрокрекинг.*** В процессе применяют разбавители тяжелого жидкого сырья, а также новые эффективные катализаторы. Это позволило значительно снизить давление в реакционной зоне (до 30'—200 ***ат)*** и уменьшить расход водорода.

**Каталитическая переработка углеводородных газов и легчайших бензиновых фракций**

*1. Полимеризация олефиновых газообразных углеводородов.*

*2. Алкилирование газообразных и жидких изопарафиновых угле­водородов олефинами.*

*3. Алкилирование ароматических углеводородов олефинами.*

*4. Дегидрогенизация бутановой и пентановой фракций.*

*5. Изомеризация нормального бутана и легких бензиновых углеводородов.*

Все эти процессы осуществляют с целью получения либо компо­нентов топлива, либо исходного сырья для нефтехимической промышленности. Режимы перечисленных вариантов переработки легких углеводородов и применяемые катализаторы настолько разнообраз­ны, что обобщить эти процессы не представляется возможным.

1. ***Термический крекинг.***

Склонность к дополнительному разложению более тяжелых фракций сырых нефтей при нагреве выше определенной температуры привела к очень важному успеху в использовании крекинг-процесса. Когда происходит разложение высококипящих фракций нефти, углерод-углеродные связи разрушаются, водород отрывается от молекул углеводородов и тем самым получается более широкий спектр продуктов по сравнению с составом первоначальной сырой нефти. Например, дистилляты, кипящие в интервале температур 290–400° С, в результате крекинга дают газы, бензин и тяжелые смолоподобные остаточные продукты. Крекинг-процесс позволяет увеличить выход бензина из сырой нефти путем деструкции более тяжелых дистиллятов и остатков, образовавшихся в результате первичной перегонки.

Выход кокса определяется природой перерабатываемого сырья и степенью рециклизации наиболее тяжелых фракций.

Как правило, из исходного крекируемого объема образуется примерно 15–25% лигроина и 35–50% газойля (т.е. легкого дизельного топлива) наряду с крекинг-газами и коксом. Последний используется в основном как топливо, исключая образующиеся специальные виды кокса (один из них является продуктом обжига и используется при производстве углеродных электродов). Коксование до сих пор пользуется популярностью главным образом как процесс подготовки исходного материала для каталитического крекинга.

Исходным сырьем для процесса термического риформинга служат низкооктановые лигроиновые (реже керосиновые) фракции. Таким образом, фракционный состав сырья и крекинг-бензина частично совпадает, что указывает на необходимость глубокого преобразования молекул исходного сырья для получения из них ароматизированных бензинов с удовлетворительным октановым числом. Действительно,, октановые числа риформинг-бензинов (в среднем 70—72) наиболее высокие, по сравнению с октановыми числами бензинов других видов термического крекинга под давлением (60—65 для бензинов крекинга мазута). Температурный режим термического риформинга жесткий и зависит от фракционного состава сырья; для бёнзино-лигроиновых фракций температура риформинга достигает 550— 560° С при давлении 50—60 *ат.* Октановое число получаемого бензи­на возрастает с увеличением глубины превращения.

Удельный вес термического риформинга в нефтяной промышлен­ности в настоящее время невелик, так как широкое промышленное развитие получили более эффективные каталитические процессы (платформинг, гидроформинг).

На некоторых заводах практиковалось проводить термический риформинг лигроинов в присутствии разбавителей — продана и бута­на (так называемый полиформ-процесс) с целью углубления крекинга и снижения коксообразования. Однако этот процесс быстро потерял свое значение из-за общего снижения роли термического крекинга\* а также вследствие развития процессов переработки газообразных фракций С3 и С.}.

Наибольшее распространение получил термический крекинг мазутов по двухпечной схеме.

Стремление повысить селективность крекинга привело к созданию многопечных установок. Сооружались установки с тремя, четырьмя и даже пятью печами. Так, на четырех печах одной установки осу­ществляли соответственно легкий крекинг остатка, глубокий кре­кинг прямогонных газойлевых фракций, глубокий крекинг газой­лей — «рисайклов» (рециркулятов) и риформинг лигроина.

В результате крекинга по многопечной схеме глубина отбора бензина практически не увеличивалась. В то же время, несмотря на некоторые экономические преимущества, выражавшиеся в пони­женных эксплуатационных расходах, многопечные установки были чрезвычайно сложны в эксплуатации. Поэтому широкого развития они не получили.

***10.Термические процессы ( пиролиз, коксование нефтяных остатков).***

**Сущность процесса коксования.**

Глубина термического крекинга тяжелых нефтяных остатков ограничивается образованием кокса. В про­цессе легкого крекинга гудрона можно получить, даже при рецир­куляции, не более 10—12 мас.% бензина, около 5% газа и 10— 15% газойлевой фракции, выкипающей значительно ниже темпера­туры начала кипения исходного сырья (до 470—500° С).

Отбор от крекинг-остатка более широкой фракции практически невозможен, так как часть ее возвращается как рециркулят на повторный крекинг, а часть остается в крекинг-остатке для того, чтобы вязкость его не была чрезмерно высокой. При переработке посредством висбрекинга особо тяжелых видов сырья конечными продуктами будут только газ, бензин и крекинг-остаток, в котором приходится оставлять все газойлевые фракции, чтобы получить котельное топливо стандартной вязкости. Таким образом, при терми­ческом крекинге тяжелых остатков углубление переработки нефти весьма ограничено.

Заметно увеличивается выход светлых на нефть, если термический крекинг тяжелого сырья вести, не опасаясь высокого выхода кокса, и, сконцентрировав в коксе значительную часть углерода сырья, получить тем самым продукты разложения, более богатые водородом, чем сырье. Если, например, элементарный состав гудрона характеризуется содержанием около **89%** углерода и **11%** водорода (без учета серы, азота и кислорода), то при получении из гудрона около **20%** кокса, содержащего **97%** углерода и **3%** водорода, одновремен­но получают жидкие и газообразные продукты со средним содержа­нием углерода 87,0% и, следовательно, содержанием водорода **13,0%.** Это на первый взгляд небольшое изменение элементарного состава приводит к значительному изменению плотности и фракционного состава продуктов крекинга по сравнению с этими показателями для исход­ного сырья. Так, если предположить, что кроме **20%** кокса при кре­кинге образовалось **12%** газа и, следовательно, **68%** жидких продук­тов и газ по элементарному составу близок к этану, т. е. содержит **80%** углерода, то по балансу углерода можно вычислить содержание его в жидких продуктах: 88,2%

Таким образом, при крекинге, конечным продуктом которого является кокс, можно, помимо этого, получить дистиллят широ­кого фракционного состава и более высокого качества, чем исходное сырье. Термический крекинг тяжелого нефтяного сырья, при кото­ром в качестве одного из конечных продуктов получают твердый остаток — ***кокс,*** называется ***коксованием.*** Коксование можно осу­ществлять однократно — с пропусканием через реактор только свежего сырья, или с рециркуляцией, т. е. возвратом в реакционную зону части жидких продуктов коксования. При этом выход газа, кокса и легких дистиллятов в пересчете на свежее сырье возрастает.

В отличие от процесса термического крекинга под давлением, при котором наиболее тяжелая часть жидких продуктов — крекинг- остаток выводится из системы (чтобы предотвратить избыточное закоксовывание реакционной зоны) в процессе коксования в качестве рециркулята используют самые тяжелые продукты реакции, что видно из следующей схемы (применительно к тяжелому остаточ­ному сырью):

Промышленные процессы *коксования делятся на три типа:* перио­дические, полунепрерывные и непрерывные.

**ПИРОЛИЗ НЕФТЯНОГО И ГАЗОВОГО СЫРЬЯ**

Увеличение глубины термического крекинга путем значитель­ного повышения температурного режима приводит к большому выходу газообразных углеводородов и обусловливает специфичность состава жидких продуктов.

В 30-х годах существовала промышленная форма термического крекинга дистиллятного сырья при температуре выхода из реак­ционного змеевика около 600°С и давлении, близком к атмосфер­ному. Эта разновидность процесса, названная парофазным крекин­гом, характеризуется значительным выходом газа. Так, при парофазном крекинге керосина выход крекинг-бензина составлял около 56%, крекинг-остатка 13% и газа 31%. Бензин и газ были богаты непредельными (40—50%); в бензинах содержалось 40—45% арома­тических и почти полностью отсутствовали парафиновые углеводо­роды. При ужесточении температурного режима выход газа еще более возрастет, а жидкие продукты будут представлены практически только двумя классами углеводородов: ароматическими и непредель­ными.

***Пиролизом*** называется наиболее жесткая форма термического крекинга нефтяного и газового сырья, осуществляемая при темпе­ратурах от 670 до 1200° С с целью получения углеводородного газа с высоким содержанием непредельных. Режим пиролиза может быть направлен на максимум выхода этилена, пропилена, бутадиена и аце­тилена. Наряду с газом пиролиза образуется некоторое количество жидкого продукта — смолы, содержащей значительные количества ароматических углеводородов: моноциклических (бензола, толуола, ксилолов) и поли циклических (нафталина, антрацена и др.). Долгое время, пока не был разработан процесс каталитического риформинга, пиролиз являлся практически единственным промышленным мето­дом получения ароматических углеводородов из нефти.

В настоящее время, как было упомянуто выше, целевым продук­том пиролиза является газ, богатый непредельными, из которых основная роль принадлежит этилену.

*Сырье для* *пиролиза* весьма разнообразно. Пиролизу подвергают газообразные углеводороды — этан, пропан, бутан и их смеси; низкооктановые бензины; керосино-газойлевые фракции; нефтяные остатки. Выбор сырья определяется в первую очередь целевым про­дуктом пиролиза. Так, для производства этиленсодержащего газа пригоден любой из перечисленных выше видов сырья. Для получения газа с высокой концентрацией пропилена пиролиз этана непригоден, так как этан почти нацело дегидрируется с образованием этилена и водорода. При пиролизе газообразного сырья (этана, пропана и др.) получаются более высокие выходы этилена, чем при пиролизе жидкого, ко переработка его связана с более высоким температур­ным режимом. В качестве газообразного сырья пиролиза могут служить природные и попутные газы, особенно последние, так как большая часть природных газов состоит в основном из метана; общее содержание этана и более тяжелых компонентов в них не превышает 5—6 объемн. %.

Повышение требований к моторным качествам бензинов дало возможность использовать как сырье пиролиза газовый бензин и низкооктановые бензины прямой перегонки. Керосино-газойлевые фракции прямой перегонки применяются как дизельное топливо, и в настоящее время они достаточно дефицитны. Можно подвергать пиролизу низкокачественные газойли вторичного происхождения (термического крекинга, коксования). Практикуется применение в качестве сырья пиролиза нефтяных остатков, но широкое использо­вание их для этой цели ограничено большими коксоотложениями, которые свойственны глубокому превращению смолистых веществ нефти.

Пиролизу присущи реакции глубокого преобразования исходного сырья, приводящие к возникновению легких газообразных углево­дородов, ароматических моно- и полициклических углеводородов, а также продуктов глубокого уплотнения — кокса и сажи .

1. ***Термокаталитические процессы ( каталитический крекинг).***

В настоящее время из промышленных каталитических процессов в нефтеперерабатывающей промышленности наиболее распространен ***каталитический крекинг*** на алюмосиликатных катализаторах.

По сравнению с другими каталитическими процессами катали­тический крекинг является самым крупномасштабным: мощности установок достигают 10—15тыс. т сырья в сутки (3,2—4,8млн. *т/год),* т. е. по мощности они сопоставимы только с установками АВТ. В соответствии с этим удельный вес каталитического крекинга в общем объеме перерабатываемой нефти весьма значителен.

Действительно, наиболее типичным сырьем для этого процесса являются тяжелые газойли, выкипающие в пределах примерно 300—500° С и состав­ляющие в среднем 25—30% на нефть. Частично используются и более легкие фракции, а также сырье вторичного происхождения, напри­мер газойли коксования. Большинство установок каталитического крекинга работает с рециркуляцией, что также объясняет их высокую пропускную способность в пересчете на нефть.

*Целевым назначением процесса* ***каталитического крекинга*** являет­ся получение высококачественного бензина с октановый числом (в чистом виде) не менее 76—78, а также дизельного топливу, которое, хотя и уступает по качеству прямогонному газойлю, может быть использовано как компонент товарного продукта. При каталитиче­ском крекинге образуется также значительный объем газа с большим содержанием бутан-бутиленовой фракции, из которой обычно полу­чают высокооктановый компонент бензина — алкилат.

Во время второй мировой войны каталитический крекинг сыграл огромную роль как источник снабжения армии высококачественным авиационным горючим. В послевоенные годы в связи с переходом преобладающей части авиации на реактивные двигатели и повыше­нием требований к качеству автомобильного топлива на установках каталитического крекинга стали получать автомобильный бензин.

В связи с развитием промышленности нефтехимического синтеза процесс каталитического крекинга может быть использован не только для производства топлив, но и для получения химического сырья — ароматических углеводородов, газообразных олефинов, сырья для производства сажи.

Идея применения катализаторов для осуществления крекинга в более мягких температурных условиях, чем чисто термическим путем, возникла давно. Широко известны работы в области катали­тического крекинга академика Н. Д. Зелинского, который в каче­стве катализатора применял хлористый алюминий; на основе этих работ еще в 1919—1920 гг. была создана опытная установка по полу­чению бензина. Хлористый алюминий позволяет проводить кре­кинг при очень мягком температурном режиме — 200—250° С. Однако процесс сопровождается большими потерями катализатора вследствие образования комплексного его соединения с углеводо­родами; кроме того, процесс характеризуется низкой скоростью реакции и плохими условиями контакта сырья с катализатором.

Указанные недостатки явились препятствием для создания про­мышленного процесса крекинга с хлористым алюминием.

Промышленный каталитический крекинг, достигший современ­ного уровня развития, основан на использовании алюмосиликатных катализаторов. К числу естественных алюмосиликатов относятся глины. Каталитическое действие глин на углеводороды нефти было изучено еще в начале этого столетия. Так, Л. Г. Гурвич открыл явление полимеризации ненасыщенных углеводородов на флориди­не. Значительные работы по полимеризации и распаду непредельных в присутствии флоридина были проведены С. В- Лебедевым в 20— 30-х годах . Однако промышленная разработка крекинга на алю­мосиликатных катализаторах была осуществлена несколько позднее (в 1936 г.) .

Основным достоинством алюмосиликатных катализаторов являет­ся возможность довольно простой их регенерации путем периодиче­ского выжига кокса. Если регенерация проводится при умеренных температурах, активность катализатора в результате попеременных процессов подачи сырья (для реакции) и воздуха (для регенерации) снижается очень мало, и расход катализатора на восполнение дезак­тивированной его части не превышает 0,1—0,2% на сырье.

Основанный вначале на принципе полупериодического процесса, каталитический крекинг был затем усовершенствован и преобразо­ван в полностью непрерывный процесс.

1. ***Каталитический риформинг, гидрокрекинг.***

Установки ***каталитического риформинга*** являются в настоящее время почти обязательным звеном нефтеперерабатывающего завода. *Назначение этого процесса —* получение *высокоароматизированных* бензиновых дистиллятов, которые используются в качестве высоко­октанового компонента или для выделения из них индивидуальных ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилолов.

Сырьем для каталитического риформинга служат бензиновые или лигроиновые фракции прямой перегонки нефти и в меньшей степени дистилляты вторичного происхождения: бензины коксо­вания, термического крекинга, гидрокрекинга и др. Поскольку выход этих фракций на нефть относительно невелик (обычно не пре­вышает 15—20%), общий объем сырья, перерабатываемого на уста­новках риформинга, а также мощность отдельных установок не столь велики, как при каталитическом крекинге. Однако удельный объем каталитического риформинга в долях от перерабатываемой нефти в настоящее время весьма значителен.

Большое значение придается развитию процесса каталитиче­ского риформинга.Это вызвано, в первую оче­редь, низкими октановыми числами бензинов прямой перегонки, получаемых из нефтей наиболее крупных месторождений.

Такие низкие октановые числа позволяют отбирать в качестве компонента автомобильного бензина только легкую головку бензи­новой фракции, а остальная его часть нуждается в облагораживании. Вторым стимулом к развитию каталитического риформинга является потребность химической промышленности в моноцикличе­ских ароматических углеводородах — бензоле, толуоле, ксилолах, этилбензоле. Роль нефтеперерабатывающей промышленности в про­изводстве этих ароматических углеводородов из года в год возра­стает.

***Процесс гидрокрекинга*** в его современных модификациях суще­ствует сравнительно недавно. Первая опытная установка неболь­шой мощности (около 150 *т/сутки)*была введена в эксплуатацию в 1959 г. Развитию процесса способствовало возрастание ресурсов низкокачественного сернистого сырья и интенсивное развитие ката­литического риформинга, предоставившего нефтеперерабатывающим заводам источники водорода. Значительная гибкость гидрокрекинга позволяет направлять его как на получение максимального выхода бензина, так и на преимущественный выход средних и тяжелых дистиллятов.

По характеру перерабатываемого сырья *процессы гидрокрекинга* могут быть разбиты на две группы:

1) пригодные для переработки остатков;

2) предназначенные только для переработки дистиллятов.

Процессы первой группы представляют наибольший интерес, так как удельный объем тяжелых сернистых остатков, получаемых на заводах, непрерывно возрастает, но эти процессы более сложны.

По способу промышленного осуществления процессы гидрокре­кинга можно разделить на одно- и двухступенчатые, проводимые в аппаратах со стационарным и кипящим слоем катализатора. При переработке остатков методом гидрокрекинга используется либо катализатор типа алюмо-кобальт-молибденового (процесс ПНХС АН СССР; зарубежный процесс гидроойл), либо ката­лизаторы, применявшиеся на старых установках деструктивной гидрогенизации (процесс Варга). Основная трудность гидрокрекинга остаточного сырья — высокое содержание в нем асфальтенов, серы, азота и металлов, которые быстро дезактивируют катализатор. Для разрешения этой трудности в процессе, разработанном в Инсти­туте нефтехимического синтеза АН СССР, и в процессе гидроойл используется кипящий слой катализатора, что позволяет непрерывно обновлять состав последнего. В процессе Варга использована старая двухступенчатая схема деструктивной гидрогенизации, в которой предварительное облагораживание сырья достигается на дешевом, содержащем железо катализаторе, не подвергающемся регенерации.

Применительно к переработке остаточного сырья речь может идти или об относительно жестком гидрокрекинге, когда целе­выми продуктами процесса являются светлые—бензин и дизельное топливо, или же о мягкой форме процесса, цель которого — полу­чение малосернистого котельного топлива. В последнем случае суммарный выход газа и бензина не более 3—4 мае. % на сырье. Это котельное топливо можно получать с заранее заданным, допу­стимым для потребителя содержанием серы (1—1,5%). Расход водо­рода при этом невелик — он не превышает десятых долей процента на сырье. При обессеривании более чем на 70—75% расход водорода резко возрастает. Так, при обессеривании мазута арабской нефти с содержанием серы 3,0% на 40% (т. е. до 1,8% серы) расход водо­рода составляет всего 0,3%, а при углублении обессеривания до 70% (т. е. до 0,9% серы) он возрастает до 0,76% \*.

Вторая группа процессов предназначена для гидрокрекинга, более благородного по составу сырья — легких и тяжелых газойлей пря­мой гонки, коксования, каталитического крекинга. Эти процессы проводят на более активных бифункциональных платиновых катали­заторах, однако обычно осуществляют предварительное обессеривание сырья. К числу процессов второй группы относятся, например, зарубежные системы гидрокрекинга, получившие название «изомакс», «юникрекинг», «изокрекинг».

1. ***Химическая технология неорганических веществ (структура). Сырье.***

**Хими́ческая техноло́гия** — наука о наиболее экономичных и экологически целесообразных методах и средствах переработки сырых [природных](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D1%80%D0%B8%D1%80%D0%BE%D0%B4%D0%B0) материалов в продукты потребления и промежуточные продукты.

***Неорганическая химическая технология*** включает переработку минерального сырья (кроме металлических руд), получение кислот, щелочей, минеральных удобрений. Органическая химическая технология – переработку нефти, угля, природного газа и других горючих ископаемых, получение синтетических полимеров, красителей, лекарственных средств и других веществ.

Все процессы химической технологии разделяют в зависимости от общих кинетических закономерностей протекания процесса на пять основных групп:

* гидромеханические;
* тепловые;
* массобменные (или диффузионные) процессы;
* химические процессы;
* механические процессы.

По организационно-технической структуре процессы делятся на периодические и непрерывные.

Химические процессы подразделяется на технологию неорганических веществ (производство [кислот](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B8%D1%81%D0%BB%D0%BE%D1%82%D1%8B), [щелочей](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A9%D1%91%D0%BB%D0%BE%D1%87%D0%B8), [соды](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BE%D0%B4%D0%B0), силикатных материалов, [минеральных удобрений](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B8%D0%BD%D0%B5%D1%80%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D1%8B%D0%B5_%D1%83%D0%B4%D0%BE%D0%B1%D1%80%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D1%8F), [солей](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BE%D0%BB%D0%B8) и т. д.) и [технологию органических веществ](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D1%80%D0%B3%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9_%D1%81%D0%B8%D0%BD%D1%82%D0%B5%D0%B7) ([синтетический каучук](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%B8%D0%BD%D1%82%D0%B5%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9_%D0%BA%D0%B0%D1%83%D1%87%D1%83%D0%BA), [пластмассы](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BB%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%BC%D0%B0%D1%81%D1%81%D1%8B), [красители](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%80%D0%B0%D1%81%D0%B8%D1%82%D0%B5%D0%BB%D0%B8), [спирты](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BF%D0%B8%D1%80%D1%82%D1%8B), [органические кислоты](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D1%80%D0%B3%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B5_%D0%BA%D0%B8%D1%81%D0%BB%D0%BE%D1%82%D1%8B) и др.).

**НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ**, получение неорганических соединений. Как правило, состоит из нескольких последовательных или параллельных процессов - механических, химических, физико-химических. В общем случае неорганический синтез включает смешение реагентов, активацию реакционной смеси и собственно химическую реакцию, выделение и очистку целевого продукта.

Выбор метода смешения определяется свойствами реагентов и продуктов и их агрегатным состоянием. Труднее всего получать однородные смеси сильно отличающихся по свойствам веществ, особенно находящихся в разных агрегатных состояниях или в виде порошков.

Наиболее распространенные ***методы активации*** - повышение ***температуры и давления.*** При этом увеличивается скорость процессов, а также достигнуто изменение выхода и фазового состояния продуктов. Повышение давления может также приводить к изменению направления химической реакции, понижению скорости химических реакций в случае твердых тел, расширению области гомогенности твердых фаз, стабилизации более плотных фаз (напр., алмаза). В специальных устройствах достигают давления порядка 108-109 Па*..* Для активации используют также ***катализаторы****,* ***электрический ток*** , ***интенсивное световое излучение****,* ***ионизирующее*** ***и микроволновое излучение***, ***магнитные поля, ультразвук, мощные пучки заряженных частиц и др.*** Твердые вещества *активируют* измельчением, истиранием, сочетанием высокого давления со сдвигом, а также спец. мех. приемами .

Для синтеза неорганических соединений используют реакции: окислительно-восстановительную, комплексообразования, разложения и другие, которые могут осуществляться в газовой, жидкой, твердой фазах или в гетерогенных системах.

Большинство ***методов очистки*** неорганических веществ основано на изменении агрегатного состояния очищаемого вещества или примесей, переводе их в различные фазы с последующим разделением фаз.

Многие синтезы проводят в водных и неводных растворах. При этом целевой компонент или примеси переводят в осадок (осаждение, кристаллизация, высаливание, вымораживание), газовую фазу (перегонка), несмешивающуюся с исходным раствором вторую жидкую фазу (жидкостная экстракция), пену (ионная флотация), на поверхность или в объем твердого сорбента (ионообменная сорбция). Вещества в микрограммовых количествах получают также соосаждением.

Газообразные вещества очищают путем селективной конденсации (или десублимации), селективного поглощения растворами, расплавами или гранулированными твердыми веществами, твердые вещества - перекристаллизацией (в частности, в гидротермальных условиях; см. *Гидротермальные процессы),* зонной плавкой ,с помощью *химических транспортных реакций* и др. Для очистки часто используют селективное окисление, восстановление или комплексообразование. Применяют также различные виды *хроматографии, мембранные процессы разделения, дистилляцию, ректификацию.*

Использование вакуума при проведении неорганического синтеза обеспечивает большую чистоту продуктов, а в случае термически неустойчивых веществ - больший выход. Методы *плазмохимии* предусматривают переведение реагентов с помощью электрических разрядов, электрической дуги или высокочастотных излучений в состояние низкотемпературной плазмы с послед. закаливанием продуктов.

При получении тугоплавких соединений применяют методы *порошковой металлургии,* реакционное спекание, *химическое осаждение из газовой фазы.* Некоторые сильно экзотермичные реакции проводят в условиях *горения,* например синтез Р2О5-сжиганием Р на воздухе, SF6-сжиганием S в потоке F2, некоторые тугоплавкие соединения получают при беспламенном горении.

Для получения термически неустойчивых соединений, однородных смесей тонких порошков (с послед. их спеканием), для проведения реакций в матрично-изолированном состоянии используют криогенную технику. Для ионной имплантации и синтеза неустойчивых веществ применяют атомные, ионные, молекулярные или кластерные пучки.

При синтезе многих твердых веществ большое внимание уделяют их текстуре или структуре, а также морфологии поверхности, поскольку эти характеристики сильно влияют на свойства неорганических материалов. Так, сферические однородные частицы порошков получают плазменной обработкой или с помощью *золь-гель процесса.* Разработаны специальные методы *монокристаллов выращивания,* получения монокристаллических пленок, в т.ч. эпитаксиальных*,* и волокон. Созданы методы сохранения высокотемпературных кристаллических модификаций некоторых веществ (напр., кубический ZrO2) при низких температурах, способы получения веществ в аморфном состоянии, приемы синтеза аморфных "сплавов" разнородных веществ (напр., сплавы Si или Ge, содержащие водород, фтор, азот и др.), различных стеклокристаллических материалов.

1. ***Получение водорода электролизом воды.***

**Электролиз воды один из наиболее известных и хорошо исследованных методов получения водорода. Он обеспечивает получение чистого продукта (99,6-99,9%** H2 ) в одну технологическую ступень. В производственных затратах на получение водорода стоимость электрической энергии составляет примерно 85%.

Электролиз воды один из наиболее известных и хорошо исследованных ме­тодов получения водорода [433]. Он обеспечивает получение чистого про­дукта (99,6—99,9 % Н2) в одну технологическую ступень. Экономика про­цесса в основном зависит от стоимости электроэнергии. В производственных затратах на получение водорода стоимость электрической энергии составляет примерно 85 % .

Этот метод получил применение в ряде стран, обладающих значитель­ными ресурсами дешевой гидроэнергии. Наиболее крупные электрохимические комплексы находятся в Канаде, Индии, Египте, Норвегии, но созданы и ра­ботают тысячи более мелких установок во многих странах мира. Важен этот метод и потому, что он является наиболее универсальным в отношении ис­пользования первичных источников энергии. В связи с развитием атомной энергетики возможен новый расцвет электролиза воды на базе дешевой электроэнергии атомных электростанций. Ресурсы современной электроэнер­гетики недостаточны для получения водорода в качестве продукта для даль­нейшего энергетического использования. Если электроэнергию получать за счет наиболее дешевой атомной энергии, то при КПД процесса получения электроэнергии, равном 40 % (в случае быстрых реакторов-размножителей) и КПД процесса получения водорода электролизом даже 80 %, полный КПД электролизного процесса составит 0,8-0,4 = 0,32, или 32 %. Далее, если предположить, что электроэнергия составляет 25 % полного производства энергии, а 40 % электроэнергии расходуется на электролиз, тогда вклад этого источника в общее энергообеспечение составит в лучшем случае 0,25Х X 0,4-0,32 = 0,032, или 3,2%. Следовательно, электролиз воды, как метод получения водорода для энергоснабжения может рассматриваться в строго ограниченных рамках. Однако как метод получения водорода для химиче­ской и металлургической индустрии его следует иметь на технологическом вооружении, поскольку при определенных экономических условиях он может быть использован в крупнопромышленном масштабе.

Электролиз с успехом может быть использован на гидростанциях или в тех случаях, когда тепловые и атомные электростанции имеют избыточные мощности, и получение водорода является средством для использования, хра­нения и накопления энергии. Для этой цели могут быть использованы мощ­ные электролизеры производительностью до 1 млн. м3 водорода в сутки. На крупном заводе электролиза воды мощностью 450 т/сут и выше рас­ход электроэнергии на 1 м3 водорода может быть доведен до 4—4,5 кВт-ч. При таком расходе электроэнергии в ряде энергетических ситуаций электро­лиз воды даже в современных условиях сможет стать конкурентоспособным методом получения водорода [435].

Электрохимический метод получения водорода из воды обладает следующими положительными качествами: 1) высокая чистота получаемого водорода – до 99,99% и выше; 2) простота технологического процесса, его непрерывность, возможность наиболее полной автоматизации, отсутствие движущихся частей в электролитической ячейке; 3) возможность получения ценнейших побочных продуктов – тяжелой воды и кислорода; 4) общедоступное и неисчерпаемое сырье – вода; 5) гибкость процесса и возможность получения водорода непосредственно под давлением; 6) физическое разделение водорода и кислорода в самом процессе электролиза.

Во всех процессах получения водорода разложением воды в качестве побочного продукта будут получаться значительные количества кислорода. Это даст новые стимулы его применения. Он найдет свое место не только как ускоритель технологических процессов, но и как незаменимый очиститель и оздоровитель водоемов, промышленных стоков. Эта сфера использования кислорода может быть распространена на атмосферу, почву, воду. Сжигание в кислороде растущих количеств бытовых отходов сможет решить проблему твердых отбросов больших городов.

Еще более ценным побочным продуктом электролиза воды является тяжелая вода – хороший замедлитель нейтронов в атомных реакторах. Кроме того, тяжелая вода используется в качестве сырья для получения дейтерия, который в свою очередь является сырьем для термоядерной энергетики.

Электролитическое разложение воды.

2 H2O = 2 H2 + O2

Чистая вода практически не проводит тока, поэтому к ней прибавляются электролиты (обычно КОН). При электролизе водород выделяется на катоде. На аноде выделяется эквивалентное количество кислорода, который, следовательно, в этом методе является побочным продуктом.

Получающийся при электролизе водород очень чист, если не считать примеси небольших количеств кислорода, который легко удалить пропусканием газа над подходящими катализаторами, например над слегка нагретым палладированным асбестом. Поэтому его используют как для гидрогенизации жиров, так и для других процессов каталитического гидрирования. Водород, получаемый этим методом довольно дорог.

1. ***Получение водорода газификацией топлив.***

**Газификация топлив–**превращение твёрдого или жидкого топлива в горючие газы путём неполного окисления воздухом (кислородом, водяным паром) при высокой температуре. При газификации топлив получают главным образом горючие продукты (окись углерода и водород).

  Газифицировать можно любое топливо: ископаемые угли, торф, мазут, кокс, древесину и др. Газификацию топлив проводят в [*газогенераторах*](http://enc.lib.rus.ec/bse/008/007/972.htm); получаемые газы называются генераторными. Их применяют как топливо в металлургических, керамических, стекловаренных печах, в бытовых газовых приборах, двигателях внутреннего сгорания и др. Кроме того, они служат сырьём для производства водорода, аммиака, метанола, искусственного жидкого топлива и др.

Газификация топлив, несмотря на большое разнообразие способов (непрерывные и периодические, газификация в [*кипящем слое*](http://enc.lib.rus.ec/bse/008/061/326.htm), газификация угольной пыли и жидкого топлива в факеле, при атмосферном и высоком давлении, [*подземная газификация углей*](http://enc.lib.rus.ec/bse/008/090/316.htm) и др.), характеризуется одними и теми же химическими реакциями.

  При газификации твёрдого топлива окислению кислородом или водяным паром подвергается непосредственно углерод:

2C + O2 = 2CO + 247 *Мдж* (58 860 *ккал*);

С + H2O = CO + H2 — 119 *Мдж* (28 380 *ккал*).

Однако весь углерод превратить в целевой продукт CO обычно не удаётся, часть его сгорает полностью:

С + O2 = CO2 + 409 *Мдж* (97 650 *ккал*).

Образовавшийся при этом углекислый газ, в свою очередь, реагирует с раскалённым углеродом:

CO2 + С = 2CO — 162 *Мдж* (38 790 *ккал*).

  В процессе газификации жидкого топлива под действием высокой температуры происходит расщепление углеводородов до низкомолекулярных соединений или элементарных веществ, которые и подвергаются окислению, например;

CH4 + 0,5O2 = =СО + 2H2 + 34 *Мдж* (8030 *ккал*);

CH4 + H2O = СО + ЗН2 — 210 *Мдж* (50 200 *ккал*).

Образующиеся при Г. т. газообразные продукты реагируют между собой:

CO + H2O = CO2 + Н2 + 44 *Мдж* (10 410 *ккал*).

  Для получения генераторных газов применяют различные виды окислителей (дутья): воздух; смесь водяного пара с воздухом или кислородом; воздух, обогащённый кислородом, и др. Состав дутья подбирается так, чтобы тепла, выделяющегося в экзотермических реакциях, хватило для осуществления всего процесса.

  Названия генераторных газов часто определяются составом дутья. Например, воздушный газ образуется при подаче в газогенератор воздуха. Состав воздушного газа, полученного из кокса (объёмных %): 0,6 CO2, 33,4 CO, 0,9 H2, 0,5 CH4, 64,6 N2; теплота сгорания 4,53 *Мдж/м*3 (1080 *ккал/м*3), выход газа 4,65 *м*3*/кг* топлива. Состав воздушного газа, полученного при газификации мазута под давлением 1,5 *Мн/м*2 (15 *кгс/см*2) (объёмных %): 3,5 (CO2 + H2S), 21,0 CO, 17,5 H2, 58 N2; теплота сгорания 5 *Мдж/м*3 (1200 *ккал/м*3), выход газа 6,1 *м*3*/кг* топлива.

**Газификация угля.**

***Старейший способ получения водорода.*** Уголь нагревают при температуре 800°-1300° Цельсия без доступа воздуха. Первый газогенератор был построен в Великобритании в 40-х годах XIX века. США предполагают построить электростанцию по проекту FutureGen, которая будет работать на продуктах газификации угля. Впервые о планах подобного строительства заявил еще о 2003 году министр энергетики США Спенсер Абрахам. Мощность станции должна составить 275 МВт. Электричество будут вырабатывать топливные элементы, используя в качестве горючего водород, получающийся в процессе газификации угля.

  Водяной газ (синтез-газ, технологический газ) образуется при взаимодействии раскалённого топлива с водяным паром. Поскольку реакция получения водяного газа эндотермична, то для накопления необходимого для газификации количества тепла слой топлива в генераторе периодически продувают воздухом (полученный при этом воздушный газ является побочным продуктом). Состав водяного газа из каменноугольного кокса (объёмных %): 37 CO, 50 H2, 0,5 CH4, 5,5 N2, 6,5 CO2, 0,3 H2S, 0,2 O2; теплота сгорания 11,5 *Мдж/м*3 (2730 *ккал/м*3), выход газа 1,5 *м*3*/кг* топлива. Применяя парокислородное дутьё, водяной газ можно получать непрерывно. Например, при газификации мазута под давлением 3 *Мн/м*2 (30 *кгс/см*2) образуется газ состава (объёмных %): 46,8 CO, 48,8 H2, 3,8 CO2, 0,3 CH4, 0,3 N2; теплота сгорания 12,3 *Мдж/м*3 (2940 *ккал/м*3).

  Смешанный газ (смесь воздушного и водяного газов) получают при Г. т. на паровоздушном дутье. Например, состав смешанного газа из кускового торфа (объёмных %): 8,1 (CO2 + H2S), 28 CO, 15 H2, 3 CH4, 45,3 N2, 0,4 C*m*H*n*, 0,2 O2; теплота сгорания 6,9 *Мдж/м*3 (1660 *ккал/м*3), выход газа 1,38 *м*3*/кг* топлива.

  Городской газ из угля получают на парокислородном дутье под давлением до 2—3 *Мн/м*2 (20—30 *кгс/см*2); в этих условиях газ обогащается метаном; например, при газификации бурого угля образуется газ состава (объёмных %): 23,6 CO, 55,7 H2, 14,3 CH4, 5,5 N2, 0,2 (CO2 + H2S) и 0,7 C*m*H*n*; теплота сгорания около 16,8 *Мдж/м*3 (4000 *ккал/м*3), выход газа 0,97 *м*3*/кг* топлива. Городской газ из жидкого топлива получают комбинированием газификации и пиролиза под давлением. Мощность установок по производству газа из твёрдого топлива достигает 80 000 *м*3*/час* в одном агрегате; из жидкого топлива — до 60 000 *м*3*/час*. Преобладающая тенденция в развитии техники Г. т. — осуществление процесса под высоким давлением (до 10 *Мн/м*2 и выше) в агрегатах большой мощности. Степень использования тепла (кпд Г. т.), заключённого в топливе, составляет 70—90%.

  Г. т. получила распространение в 19 в. благодаря преимуществам газового топлива перед твёрдым и жидким. Одновременно развивалось производство светильного газа, основанное на процессах термической деструкции топлива без доступа воздуха (сухой перегонки, коксования). При Г. т. в газ переходит вся горючая часть топлива, а при образовании светильного газа — только часть топлива. В 1-й половине20 в. водяной газ производился с целью получения водорода для синтеза аммиака и искусственного жидкого топлива. После 2-й мировой войны 1939—45 интенсивно стали разрабатываться способы газификации жидких топлив под давлением, особенно в районах, удалённых от источников природного газа. В СССР успешно разрабатываются методы получения из высокосернистого котельного топлива (мазута) малосернистого газообразного топлива для электростанций. Благодаря этому резко уменьшаются загрязнение воздушного бассейна сернистым газом, а также коррозия котельного оборудования.

1. ***Получение водорода электролизом водного раствора хлорида натрия.***
2. ***Конверсия метана. Классификация и химизм процессов.***

***Конверсия водяным паром.***Равновесный состав газовой смеси оп­ределяется такими параметрами процесса, как температура и давле­ние в системе, а также соотношением реагирующих компонентов.

При атмосферном давлении и стехиометрическом соотношении ис­ходных компонентов достаточно полная ***конверсия метана*** достигает­ся при температурах около 800 °С. При увеличении расхода водяного пара такой же степени разложения метана можно достичь при более низких температурах. Применение давления существенно снижает полноту конверсии. Так, при давлении 3 МПа достаточно полная кон­версия наблюдается лишь при температуре около 1100°С.

В современных установках при давлении 2 МПа и выше при соот­ношении СН4 : Н20 —1:4 остаточное содержание метана после паро­вой конверсии составляет 8—10%. Для достижения остаточного содер­жав я СН4 около 0,5% конверсию ведут в две стадии: паровая кон­версия под давлением (первая стадия) и паровоздушная конверсия с использованием кислорода воздуха (вторая стадия). При этом полу­чается синтез-газ стехиометрического состава и отпадает необходимость в разделении воздуха для получения технологического кислорода и азота.

***Конверсия метана кислородом.***Для получения водорода конверсией метана кислородом необходимо провести процесс по реакции непол­ного окисления метана. Реакция протекает в две стадии:

**1)** **СН4+0.5О2 СО + 2Н2; ΔН=—35,6кДж**

**СН4 + 202 С02+2Н20; ΔН** *= —***800 кДж**

**2)** **СН4+Н20 СО +ЗН2; ΔН = 206,4кДж**

**СН4-+С02 2СО+ 2Н2; ΔН = 248кДж**

Значения констант равновесия реакций первой стадии настолько вели­ки, что эти реакции можно считать практически необратимыми. В связи с этим повышение концентрации кислорода в газовой смеси сверх стехиометрического не приводит к увеличению выхода продук­тов.

Повышение давления при конверсии кислородом, как и при кон­версии водяным паром, термодинамически нецелесообразно; чтобы при повышенных давлениях добиться высокой степени превращения мета­на, необходимо проводить процесс при более высоких температурах.

Рассмотренные процессы конверсии метана водяным паром и кис­лородом протекают с различным тепловым эффектом: реакции паро­вой конверсии эндотермические, требуют подвода теплоты; реакции кислородной конверсии экзотермические, причем выделяющейся теп­лоты достаточно не только для автотермического осуществления собст­венно кислородной конверсии, но и для покрытия расхода теплоты на эндотермические реакции паровой конверсии. Поэтому конверсию

метана целесообразно проводить со смесью окислителей.

***Парокислородная, парокислородовоздушная и паровоздушная конверсия метана.***Автотермический процесс (без подвода теп­лоты извне) может быть осуществлен пу­тем сочетания конверсии метана в соот­ветствии с экзотермической реакцией (IV) и эндотермической (V). Процесс называется парокислородной конвер­сией, если в качестве окислителей ис­пользуют водяной пар и кислород, и парокислородовоздушной, если в качестве окислителей используют водя­ной пар, кислород и воздух.

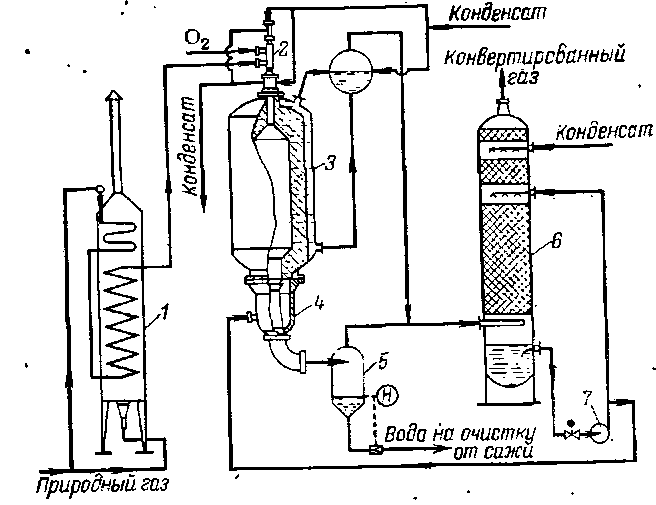
Как тот, так и другой процесс нашли применение в промышленной практике. При проведении парокислородной конвер­сии получают безазотистый конвертирован­ный газ, при проведении парокислородовоздушной конверсии — кон­вертированный газ, содержащий азот в таком количестве, которое необходимо для получения стехиометрической азотоводородной смеси для синтеза аммиака, т. е. 75% водорода и 25% азота.

1. ***Высокотемпературная некаталитическая конверсия метана.***

***Высокотемпературная {некаталитическая) кислородная конверсия газов под давлением***

В основу процесса положена реакция неполного окисления метана и его гомологов кислородом, проводимая в отсутствие катализатора в свободном объеме.

В промышленности этот процесс проводят под давлением 2  или 3 МПа (рис. 1). Для окисления используют технический кислород (95% О2); получаемый безазотистый газ подвергается тонкой очистке (после стадий конверсии СО и очистки от СО2) от СО и СН4 путем промывки жидким азотом.



*Рис. 1. Схема высокотемпературной некаталитической конверсии углево­дородных газов под давлением:*

*1— подогреватель; 2 —горелка; 3 —конвертор; 4 —сатуратор; 5 —сепаратор;* 6 — *скруб­бер; 7 — насос.*

Природный газ под давлением 2 или 3 МПа подогревается до 400 °С в газовом подогревателе ***1***. Кислород сжимается в турбокомпрессоре до давления, несколько превышающего 2 или 3  МПа. Затем оба потока поступают в горелку ***2***, смонтированную на верхнем штуцере высокотемпературного конвертора ***3***. Соотношение кислорода и метана в соответствии с уравнением реакции составляет 0,5: 1. Однако из-за потерь тепла и недостаточного подогрева природного газа и кислорода для «беспечения автотермичности процесса соотношение кислорода к метану обычно поддерживают более высоким. В этом случае при температуре 1350—1400 °С природный газ удается практически полностью конвертировать без образования сажи. Пройдя горелку, потоки кислорода и газа поступают в конвертор метана ***3***, где в начальном участке реакционной зоны завершается их смешение и начинается процесс конверсии.

Конвертор метана представляет собой вертикальный цилиндрический, футерованный изнутри аппарат. Он имеет наружную рубашку, в которую подается питательная вода и получается насыщенный пар давлением 2 или 3 МПа. Нижняя часть конвертора конструктивно совмещена с турбулентным сатуратором ***4*** типа Вентури, куда подается конденсат, охлаждающий конвертированный газ до 300 °С и увлажняющий его. Затем конвертированный газ, пройдя сепаратор ***5***, дополнительно охлаждается в скруббере ***6*** орошаемым конденсатом до 205 °С. При этом газ насыщается парами воды до соотношения Н2О: газ = 1,1:1, достаточного для конверсии СО. Состав газа после высокотемпературной конверсии метана (в объемн.% в пересчете на сухой газ) Н2 — 60-61; СО —34-34,8; СО2 —2-2,4; СН4— 1,5-2,0; N2+Ar— 1,4-1,7.

При нарушении режима процесса конверсии метана наблюдается образование сажи, которая отмывается в аппаратах ***4*** и ***5*** и выводится с конденсатом. Для циркуляции конденсата установлен насос ***7***. Загрязненная вода отводится на очистку от сажи. Полученный газ поступает далее на конверсию СО, аналогичную описанной выше .

1. ***Двухступенчатый метод конверсии метана.***

***Двухступенчатая паровая и паровоздушная каталитическая конверсия под давлением***

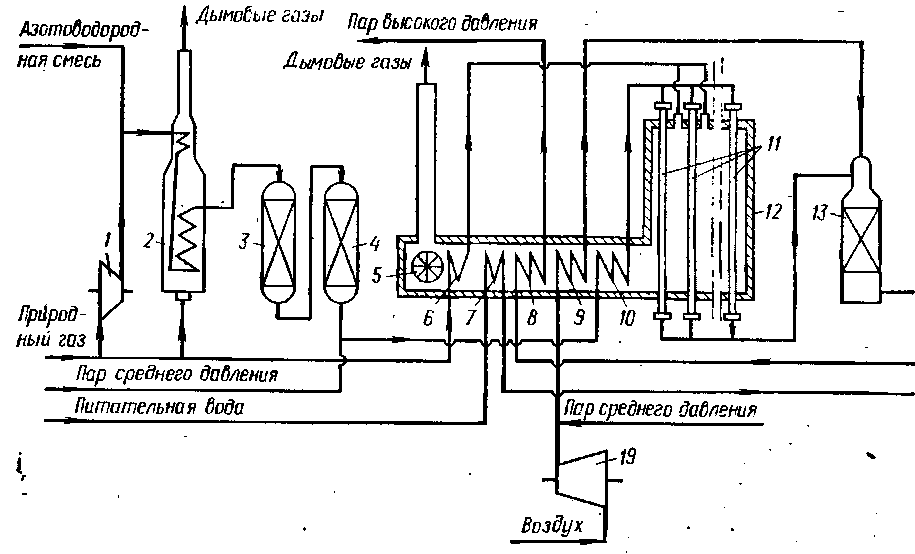
В течение последних лет процесс двухступенчатой паровой и паровоздушной каталитической конверсии углеводородных газов под давлением получил очень широкое применение как в мировой, так и в отечественной азотной промышленности. На его основе созданы крупнотоннажные агрегаты по энерготехнологической схеме с глубокой рекуперацией тепла каталитических процессов конверсии СН4 и СО, метанирования и синтеза аммиака.

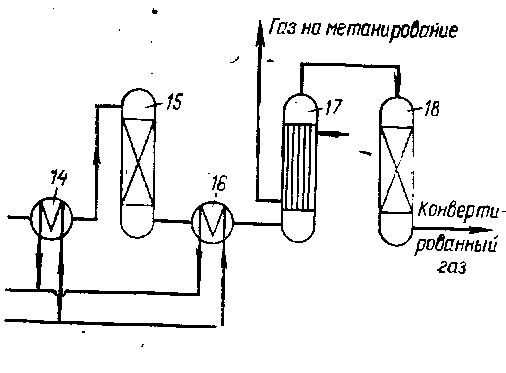
Первой ступенью процесса является каталитическая конверсия углеводородных газов водяным паром в трубчатой печи с внешним обогревом; здесь конвертируется основная часть углеводородов до конечного содержания СН4 около 10%. Следующей стадией является паровоздушная конверсия на катализаторе в шахтном реакторе. Оба процесса жестко связаны материально-тепловыми соотношениями. Количество воздуха, подаваемого в шахтный конвертор, должно быть таким, чтобы получаемая в итоге азотоводородная смесь имела стехиометрический состав (75% Н2 и 25% N2). Вместе с тем процесс в шахтном конверторе должен обеспечить требуемую полноту конверсии метана и быть автотермичным, следовательно количество конвертируемого в нем метана строго определено.

Температура, создаваемая в катализаторном слое трубчатой, печи за счет наружного обогрева реакционных труб, ограничена механическими свойствами применяемого металла, не допускающего превышения температуры нагрева наружной стенки трубы выше допустимой. В настоящее время конечная температура конвертируемой в трубчатой печи парогазовой смеси достигается 800—830 °С. Начальная температура парогазовой смеси на входе в реакционные трубы печи равна 510—525 °С.

Высокоактивный катализатор, загружаемый в трубчатую печь, а также низкотемпературный катализатор в конверторе СО второй ступени сохраняют активность при условии, что содержание соединений серы в 1 м3 природного газа не превышает 0,5 см3. Поэтому процессу конверсии метана должна предшествовать стадия очистки природного газа от серосодержащих соединений.

Ниже описан агрегат конверсии метана и оксида углерода производительностью 1360 т/сут аммиака (рис.1).





*Рис. 1. Упрощенная схема двухступенчатой конверсии СН4 и СО под давлением:*

*1 — компрессор природного газа;* 2 *— газовый подогреватель;* 3 *— ре­актор;* 4 *— поглотитель; 5 — дымо­сос;* 6, 7. 9, 10 *— подогреватели со­ответственно природного газа, пи­тательной воды, паровоздушной и парогазовой смесей; 8 — паропере­греватель; 11 — реакционные трубы;* 12 — *трубчатая печь;* 13 — *конвертор метана II ступени;* 14. 16 *— паровые котлы;* 15. 18 *— конверторы СО I II ступени;* 17 — *теплообменник;* 19 *— компрессор воздуха.*

Природный газ сжимается в компрессоре ***1*** до давления 4,6 МПа, затем к нему добавляют около 10% азотоводородной смеси от количества природного газа и смесь нагревают в газовом подогревателе ***2*** до 400°С. Для обогрева используется природный или другой горючий газ. Нагретый газ очищают от сернистых соединений вначале в реакторе ***3,*** где на кобальтмолибденовом катализаторе сероорганические соединения восстанавливаются водородом до сероводорода, а затем в поглотителе ***4,*** где на поверхности поглотительной массы, состоящей из ZnO, протекает реакция ZnO+H2S5 = ZnS+H2O. Для замены отработанной массы на свежую без остановки агрегата устанавливаются два поглотителя.

К очищенному газу добавляют водяной пар до соотношения 3,7:1 и полученную парогазовую смесь направляют в трубчатую печь ***12***, состоящую из радиационной и конвекционной камер. В радиационной камере размещены трубы, заполненные катализатором конверсии метана, и горелки, в которых сжигается природный или другой горючий газ. Полученные в горелках дымовые газы обогревают трубы с катализатором, затем тепло этих газов дополнительно рекуперируется в камере конвекции, где размещены подогреватели парогазовой и паровоздушной смеси, перегреватель пара высокого давления подогреватели питательной воды высокого давления и топливного газа.

Парогазовая смесь в подогревателе ***10*** камеры конвекции нагревается от 370—400 до 525° С и затем под давлением 3,7 МПа распределяется по большому числу параллельно включенных труб, заполненных катализатором, проходя их сверху вниз. При этом температура смеси повышается за счет радиационного обогрева до 825 °С на выходе из труб, а содержание метана снижается в результате реакции до 9—10%.

Процесс конверсии завершается в конверторе метана второй ступени ***13***. Центробежный компрессор ***19*** сжимает воздух до давления 3,6 МПа, затем к нему добавляется водяной пар до соотношения пар: воздух=0,1:1 и паровоздушная смесь подогревается в конвективной части печи до 480— 485 °С. В верхнюю часть конвертора метана второй ступени, являющуюся смесителем, поступают раздельные потоки парогазовой и паровоздушной смеси в соотношении, требуемом для обеспечения практически полной конверсии метана и получения в конечном итоге стехиометрической азотоврдородной смеси. Вначале идут экзотермические процессы окисления части водорода, метана и оксида углерода конвертированного газа кислородом воздуха, при этом температура в конверторе резко повышается. Затем на катализаторе идет эндотермический процесс конверсии метана водяным паром.

Температура конвертированного газа на выходе из аппарата ***13*** равна 980—1000°С; состав газа (в пересчете на сухой газ, в объемн.%): Н2 —57,6; СО— 11,2; СО2 — 8,4; N2 —22,5; СН4 — 0,3. Содержание водяного пара в газе соответствует отношению пар : газ=0,7:1. В двух параллельно включенных паровых котлах ***14*** (на схеме показан один), вырабатывающих пар давлением 10,5 МПа, конвертированный газ охлаждается до 380—420 °С и поступает в конвертор СО первой ступени ***15*** с объемной скоростью 1500 ч-1. Здесь на среднетемпературном железохромовом катализаторе протекает конверсия основного количества оксида углерода водяным паром с получением водорода и СО2. За счет тепла процесса температура газа повышается до 445 °С, а концентрация СО снижается до 3,6%. Затем в паровом котле ***16***, в котором также вырабатывается пар давлением 10,5 МПа, и в теплообменнике ***17*** парогазовая смесь охлаждается соответственно до 340 и 225 °С. При температуре 225 °С и объемной скорости 2400 ч-1 смесь проходит конвертор СО второй ступени ***18***, в который загружен активный низкотемпературный катализатор, где содержание СО снижается до 0,5—0,6%. Низкотемпературный катализатор, легко отравляемый ядами, здесь может быть с успехом использован, так как природный газ был предварительно очищен от соединений серы. Состав конвертированного газа (в объемн.%) следующий: Н2— 61,7; СО —0,50; СО2—17,4; N2+Ar —20,1; СН4 —0,3; температура газа 255 °С; соотношение пар: газ = 0,4:1.

В конвертированный газ впрыскивается конденсат, при этом его температура снижается до 175 °С, затем тепло газа используется в кипятильнике регенератора моноэтаноламиновой очистки и далее поступает на очистку от СО2.

Двухступенчатая паровая и паровоздушная каталитическая конверсия углеводородных газов и конверсия СО под давлением являются первой стадией энерготехнологической схемы производства , аммиака. Тепло химических процессов стадий конверсии СН4, СО, метанирования и синтеза аммиака используются для нагревания воды высокого давления и получения перегретого пара давлением 10,6 МПа. Этот пар, поступая в паровые турбины, приводит в движение компрессоры и основные насосы производства аммиака, а также используется для технологических целей. Организация такого производства аммиака позволяет снизить потребление электроэнергии.

Основным видом оборудования агрегата является *трубчатая печь* — прямоугольная двухкамерная печь с металлическим каркасом, футерованная высококачественными огнеупорами. Печь состоит из камеры радиации (рис. 2) и камеры конвекции и соединена дымоходом с дымососом и дымовой трубой. Печь имеет наружный металлический кожух ***1***. Длина печи 26,12 м, ширина радиационной камеры 21,50 м, строительная высота этой камеры 18,335 м. К камере конвекции пристроен пусковой котел высокого давления, в котором получают пар давлением 10,5 МПа. Он служит для пуска установки и в случае необходимости выработки некоторого количества пара при эксплуатации агрегата. В камере радиации вертикально размещены 12 рядов труб ***6*** (504 трубы), внутренний диаметр которых 71 мм, толщина стенки 21,5 мм, каждая труба высотой 10,755 м.

Трубы заполнены катализатором. Общий объем загруженного катализатора 20,4 м3. Катализатор представляет собой кольца наружным диаметром 15 мм,, внутренним диаметром 7  мм, высотой 12 мм. Допускаемая температура нагревания трубы при давлении 3,7 МПа 930гС. Трубы изготовлены методом центробежного литья. Сплав содержит 24—28% хрома и 18—22% никеля. Способ присоединения труб к коллекторам ***2*** позволяет им свободно удлиняться в результате нагревания.

В  верхнем своде камеры радиации между рядами реакционных труб для их обогрева расположены 260 инжекционных горелок факельного типа ***8***.

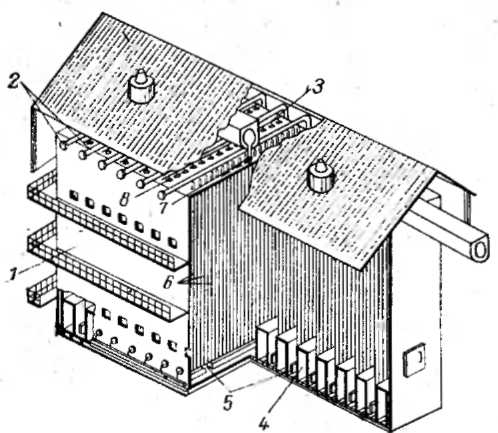
В камере конвекции П-образного типа размещены, как указывалось выше, 4 подогревателя и пароперегреватель высокого давления, обогреваемые дымовыми газами, которые поступают из камеры радиации по сборным дымоходам ***4*** при начальной температуре 1050 °С и покидают трубчатую печь при температуре 160—200 °С. Объем дымовых газов 400 тыс. м3/ч. В дымоходе перед камерой и в камере конвекции также имеются горелки, обеспечивающие при необходимости дополнительный подвод тепла.

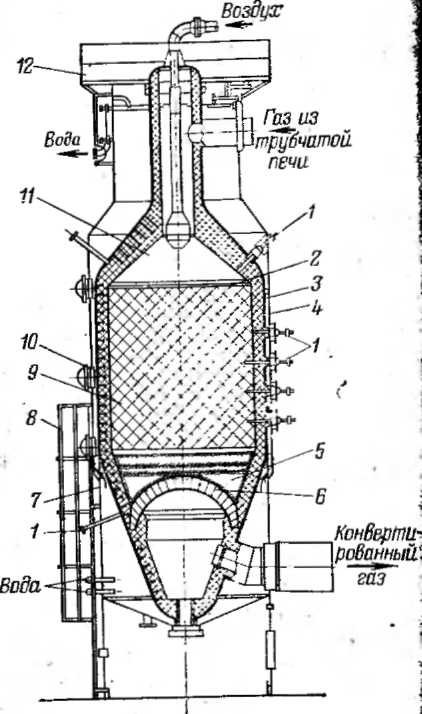
Конвертор метана *второй ступени* (рис. 3) представляет собой вертикальный аппарат, в верхней части которого расположена смесительная камера ***11***. В нижней конусной части аппарата выложен свод ***6***, на который укладываются шары из глинозема ***5***, а на них никелевый катализатор ***9*** в форме колец общим объемом 38,5 м3. Внутри аппарат футерован жаропрочным бетоном ***10***. Снаружи аппарат имеет водяную рубашку ***4***, не допускающую опасных перегревов корпуса аппарата при дефектах футеровки. Внутренний диаметр аппарата 3,73 м, высота его (с опорой) — 17,41 м.

Автоматизация агрегата. Управление агрегатом ведут из центрального пункта управления (ЦПУ). Для стабилизации процесса давление основных потоков — природного газа, поступающего на конверсию, водяного пара, воздуха и природного газа (или другого горючего газа), подаваемых на обогрев, поддерживается автоматически на заданном уровне. Управление процессом ведут по расходу природного газа на конверсию. Автоматически с помощью регуляторов соотношения устанавливают задаваемые потоки пара, воздуха и горючего газа. Автоматически поддерживается температура основных газовых потоков: природного газа до сероочистки, парогазовой смеси перед подачей в трубчатую печь и на выходе из нее, паровоздушной смеси перед поступлением в конвертор метана второй ступени, дымовых газов в обоих камерах печи, конвертированного газа перед конверторами СО первой и второй ступеней. Кроме того, имеются защитные блокировки, позволяющие безопасно остановить агрегат, например при прекращении подачи природного газа, пара или технологического воздуха.

*Рис. 2. Общий вид радиационной ка­меры трубчатой печи:*

*1— кожух;* 2 *— коллекторы парогазовой смеси;* 3 *— коллектор конвертированного газа;* 4 — *сборные дымоходы;* 5 *— нижние секционные коллекторы;* 6 *— реакционные трубы; 7 — газо-отводящне трубы; 8 — горелки.*





*Рис. 3. Конвертор метана II ступени:*

1 — термопары; 2— защитный слой; 3— кор­пус; 4 — водяная рубашка; 5 — шары из гли­нозема; 6—свод; 7 — опора; 8 — лестница; 9 — катализатор; 10 — футеровка; 11— смеситель­ная камера;. 12 — верхняя площадка для об­служивания.

1. ***Применение аммиака. Физико-химические основы производства.***

***Аммиак NН3*** — бесцветный газ с удушливым резким запа­хом, действует раздражающе на слизистые оболочки. При температуре —33,19°С и атмосферном давлении аммиак кипит, а при —77,75 °С он затвердевает. Аммиак хорошо растворяется в воде. Так, при 20 °С в 1 объеме воды растворяются примерно 700 объемов газообразного аммиака, образуя водный аммиак (аммиачную воду).

При обычной температуре аммиак устойчив. При температу­рах выше 1200 °С происходит его диссоциация на водород и азот; в присутствии катализатора диссоциация аммиака наблю­дается уже при 300 °С. Аммиак весьма реакционноспособен: с кислотами образует соли, с диоксидом углерода — карбамид; на платиноидном и некоторых других катализаторах аммиак окисляется до оксида азота.

*Аммиак в основном используется* для производства азотной кислоты и минеральных удобрений — аммиачной селитры, карб­амида, сульфата аммония, сложных удобрений и др. Жидкий аммиак сам является высококонцентрированным азотным удоб­рением. Он применяется также в производстве капролактама, синильной кислоты, соды, взрывчатых веществ, при получении технических солей, используется как хладоагент. Он находит также широкое применение в органических синтезах. Смеси ам­миака с воздухом при определенных условиях способны взры­ваться.

Согласно ГОСТ 6221—75 аммиак выпускают трех сортов:

*Высший сорт 1-й сорт 2-й сорт*

**Аммиак, масс, %, не менее** **99,96**  **99,9** **99,6**

**Влага, масс. %, не более . .** **0,04**  **0,1** **0,4**

**Железо, мг/л, не более ...**  **1** **2** **2**

**Масло, мг/л, не более ...** **2** **8** **8**

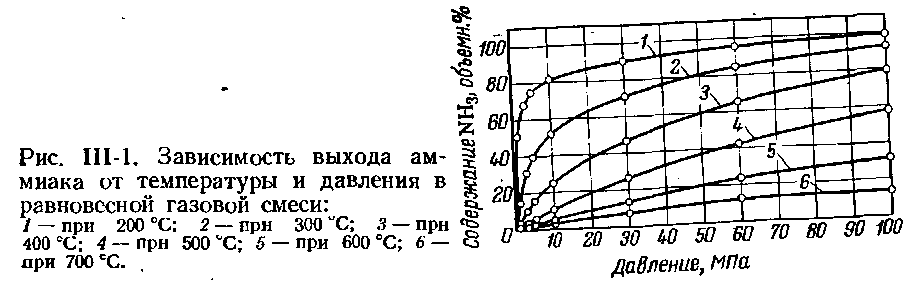
**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА**

Образование аммиака из азота и водорода протекает на ка­тализаторе при высоких давлениях и температурах по уравне­нию:

**ЗН2 + N2 ↔ 2NH3** + Q

Эта реакция обратима, протекает со значительным уменьше­нием объема (из четырех объемов водорода и азота получают два объема аммиака) и с выделением большого количества теп­ла. По принципу Ле-Шателье при повышении давления и пони­жении температуры равновесие реакции синтеза аммиака будет сдвигаться в сторону образования аммиака. При повышении давления и постоянной температуре равновесное содержание аммиака в смеси с азотом и водородом увеличивается. При из­вестных значениях константы равновесия *Кр* для азотоводород­ной смеси стехиометрического состава, пользуясь уравнением:

можно определить равновесные концентрации аммиака при раз­личных температурах.



На рис. Ш-1 приведена зависимость выхода аммиака от дав­ления и температуры равновесной газовой смеси. Если состав азотоводородной смеси, поступающей на синтез аммиака, отли­чается от стехиометрического, равновесные концентрации ам­миака резко снижаются. Этим объясняется необходимость по­лучения в промышленных условиях азотоводородной смеси сте­хиометрического состава.

В азотоводородной смеси, получаемой на промышленных ус­тановках, присутствуют так называемые инертные примеси — метан и аргон, которые не вступают в реакцию, но разбавляют азотоводородную смесь и соответственно снижают равновесную концентрацию аммиака, как это показано ниже для давления 29,4 МПа и температуры 500 °С:

**Содержание инертных приме­сей, % ....... 0 5 10 20**

**Равновесная концентрация ам­миака, %...... 26,4 24,0 21,6 17,7**

Тепловой эффект реакции синтеза аммиака зависит от дав­ления и температуры процесса. Ниже приведены значения теп­лового эффекта при различных давлениях и при температуре 500°С:

**Давление, МПа..... 0,1 10 30 60 100**

**Тепловой эффект**

**кДж/кмоль . ... 49820 52040 55770 60960 68660**

**ккал/кмоль..... 11900 12430 13320 14560 16400**

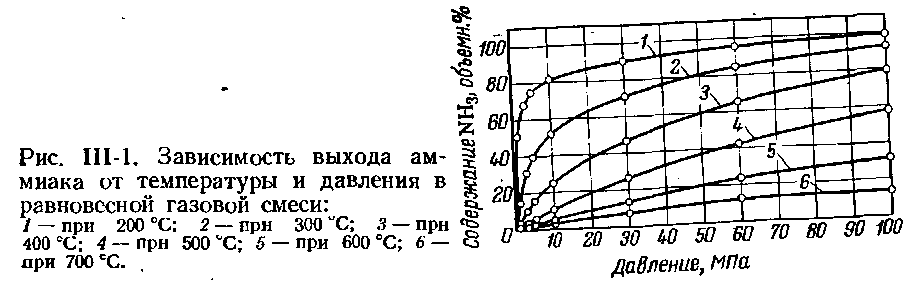
1. ***Влияние температуры, давления и катализаторов на равновесие и скорость окисления аммиака.***

Образование аммиака из азота и водорода протекает на ка­тализаторе при высоких давлениях и температурах по уравне­нию:

**ЗН2 + N2 ↔ 2NH3** + Q

Эта реакция обратима, протекает со значительным уменьше­нием объема (из четырех объемов водорода и азота получают два объема аммиака) и с выделением большого количества теп­ла. По принципу Ле-Шателье при повышении давления и пони­жении температуры равновесие реакции синтеза аммиака будет сдвигаться в сторону образования аммиака. При повышении давления и постоянной температуре равновесное содержание аммиака в смеси с азотом и водородом увеличивается. При из­вестных значениях константы равновесия *Кр* для азотоводород­ной смеси стехиометрического состава, пользуясь уравнением:

можно определить равновесные концентрации аммиака при раз­личных температурах.



На рис. Ш-1 приведена зависимость выхода аммиака от дав­ления и температуры равновесной газовой смеси. Если состав азотоводородной смеси, поступающей на синтез аммиака, отли­чается от стехиометрического, равновесные концентрации ам­миака резко снижаются. Этим объясняется необходимость по­лучения в промышленных условиях азотоводородной смеси сте­хиометрического состава.

В азотоводородной смеси, получаемой на промышленных ус­тановках, присутствуют так называемые инертные примеси — метан и аргон, которые не вступают в реакцию, но разбавляют азотоводородную смесь и соответственно снижают равновесную концентрацию аммиака, как это показано ниже для давления 29,4 МПа и температуры 500 °С:

**Содержание инертных приме­сей, % ....... 0 5 10 20**

**Равновесная концентрация ам­миака, %...... 26,4 24,0 21,6 17,7**

Тепловой эффект реакции синтеза аммиака зависит от дав­ления и температуры процесса. Ниже приведены значения теп­лового эффекта при различных давлениях и при температуре 500°С:

**Давление, МПа..... 0,1 10 30 60 100**

**Тепловой эффект**

**кДж/кмоль . ... 49820 52040 55770 60960 68660**

**ккал/кмоль..... 11900 12430 13320 14560 16400**

1. ***Основные технологические стадии процесса синтеза аммиака.***

***Стадии реакции синтеза аммиака.***

Любая реакция между газообразными веществами, протекающая на поверхности катализатора, может быть расчленена на пять последовательных стадий:

1) перенос газообразных реагирующих веществ к поверхности катализатора,

2) адсорбция

3) реакция на поверхности

4) десорбция продукта реакции с поверхности

5) перенос продукта реакции от поверхности в объем газовой фазы.

Адсорбция при гетерогенно-газовых каталитических реакциях характеризуется, в большинстве случаев, относительно высокой энергией активации и сопровождается выделением значительного количества тепла (от 10 до 100 ккал на 1 г-мол адсорбированного газа). Такая адсорбция называется активированной.

Скорость одной из перечисленных стадий может быть значительно меньше скоростей остальных стадий, и тогда эта стадия определяет скорость суммарного процесса. Какая из стадий будет медленной, зависит от свойств системы и значений внешних параметров. Иногда скорость каталитического процесса определяют стадии переноса газообразных веществ к поверхности и продуктов реакции от поверхности. Например, если газовая смесь проходит через слой катализатора с небольшой линейной скоростью, то перенос веществ к поверхности катализатора совершается медленно и может ограничивать скорость суммарного процесса — реакция характеризуется малым значением энергии активации и незначительным увеличением скорости реакции с повышением температуры. Значительно чаще скорость реакции ограничивается скоростью Адсорбции, десорбции или реакции на поверхности. Стадии каталитического синтеза аммиака следующие. Азот и водород диффундируют из объема газовой фазы к поверхности катализатора, где протекает активированная адсорбция обоих газов. Далее адсорбированный азот вступает во взаимодействие с адсорбированным или газообразным водородом, причем последовательно образуются имид NH, амид NH2 и аммиак NH3. Последний десорбируется с поверхности и поступает в объем газовой фазы.

Обширные работы в области изучения скорости синтеза и разложения аммиака дают большой материал для теоретической химии, несмотря на то, что значительная часть их посвящена изысканиям эффективных катализаторов для промышленного синтеза и определению оптимальных условий для их применения. Измерения скорости синтеза аммиака на железном, молибденовом и вольфрамовом катализаторах и скорости разложения аммиака на железном и медном катализаторах показали, что скорость синтеза на различных катализаторах подчиняется уравнению, указывающему на общность механизма реакции на разных катализаторах. Таким образом, кинетические измерения суммарных процессов подтверждают, что адсорбция азота и десорбция его являются ограничивающими стадиями синтеза и разложения аммиака. Исследования скорости синтеза аммиака под повышенным давлением в изотермических условиях проводились с чистой азотоводородной смесью стехиометрического состава при давлении 300 ат, температурах 425—525°С интервалом в 25°С и при различных объемных скоростях с железным катализатором (активированным окисью алюминия и окись калия), полученным методом кислородной плавки. При одной и той же температуре и при разных объемных скоростях значения констант скорости реакции близки между собой.

1. ***Технологические схемы синтеза аммиака.***

В зависимости от применяемого давления агрегаты синтеза аммиака делятся на три группы: работающие при среднем дав­лении 25—36 МПа, при высоких давлениях 45—100 МПа и при низких давлениях 10—20 МПа.

В нашей стране работают и строятся преимущественно агрегаты среднего давления, эксплуатируется также несколько агрега­тов под давлением 45 МПа. В мировой практике также наи­большее распространение получили агрегаты среднего давле­ния. Независимо от применяемого давления в состав агрегата входит колонна синтеза, теплообменная и конденсационная ап­паратура, сепараторы для выделения жидкого аммиака из азо­товодородной смеси и циркуляционный компрессор (или ин­жектор) для возврата непрореагировавшей азотоводородной смеси в колонну синтеза.

Основным аппаратом агрегата является *колонна синтеза.* Она имеет катализаторную коробку, в которой размещен ката­лизатор, итеплообменник, где азотоводородная смесь нагрева­ется до температуры синтеза аммиака за счет тепла газовой смеси, прошедшей катализатор.

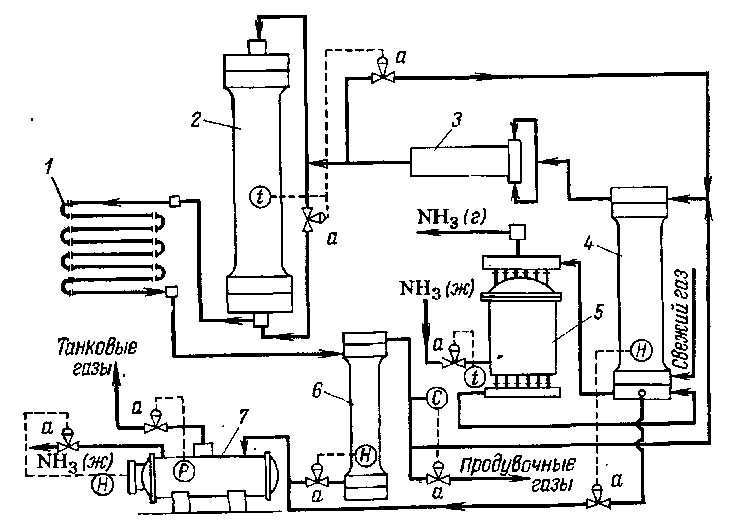
Во многих конструкциях в слое катализатора размещены теплообменные трубки. С их помощью отводится тепло реак­ции так, чтобы катализатор работал при температурах, близких к оптимальным. Наличие требуемой теплообменной поверхности обеспечивает работу колонны без подвода тепла извне, а лишь за счет рекуперации тепла реакции. В новейших конструкциях колонн синтеза тепло реакции используется более полно не только для подогрева азотоводородной смеси, но и для выра­ботки пара или подогрева воды, подаваемой на выработку па­ра. Для разогрева катализатора и его восстановления при пу­ске колонны синтеза имеется внутренний электроподогреватель либо выносной газовый подогреватель.

На современных установках для охлаждения азотоводород­ной смеси и конденсации аммиака применяется воздух и жидкий аммиак. На старых установках вместо воздуха используется вода.

Для циркуляции азотоводородной смеси в агрегатах мощ­ностью 1360 т/сут аммиака служит циркуляционное колесо, размещенное в корпусе центробежного компрессора азотово­дородной смеси, создающее перепад давления, равный 3 МПа. На более мелких установках для этой цели установлены цент­робежные циркуляционные компрессоры, которые заменили ра­ботавшие ранее поршневые циркуляционные компрессоры. По­следние загрязняли газ парами масла и для их обслуживания требовалось большое число эксплуатационного и ремонтного» персонала.

*Агрегат с центробежным циркуляционным компрессором.*

Азотоводородная смесь, содержащая 86% N2+Н2), 3,5— 4% NH3 и 10—10,5% (СН4+Аr), под давлением 32 МПа посту­пает в колонну синтеза 2 (рис.1), где при объемной скоро­сти 20000—25000 ч-1 и температуре 450—520 °С образуется ам­миак. Из колонны синтеза при 160—170 °С выходит азотоводо­родная смесь,



*Рис. 1. Схема агрегата синтеза аммиака с центробежным циркуляционным компрессором:*

*1 — водяной конденсатор;* 2 *— колонна синтеза;* 3 — *центробежный циркуляционный ком­прессор;* 4 *— конденсационная колонна; 5 — испаритель; 6 — сепаратор; 7 — сборник жид­кого аммиака;* a *— регулирующий клапан; t — измерители температур; H — измерители уровня; p — измеритель давления; с — регулятор состава.*

содержащая 73,5—74% (N2+Н2), 15—15,5% -NН3, 11—11,5% (СН4+Аr). Она охлаждается, проходя по трубкам водяного конденсатора 1, при этом часть образовавшегося аммиака конденсируется. Газ, охлажденный до 25—35 °С, про­ходит сепаратор 6, где сконденсировавшийся аммиак отделяют ют газа, дросселируют до 1,6 МПа и сливают в сборник жидкого аммиака ***7***, а из него направляют на склад аммиака. В резуль­тате дросселирования аммиака из него выделяют танковые га­зы, т. е. газы, растворившиеся в жидком аммиаке высокого дав­ления.

После сепаратора 6 газовая смесь направляется на дальней­шее охлаждение и конденсацию аммиака в конденсационную колонну 4. В верхней ее части расположен теплообменник, ниж­няя часть колонны является сепаратором. Проходя через тепло­обменник конденсационной колонны, а затем испаритель ***5***, га­зовая смесь охлаждается до (—5) — (10)°С кипящим в меж­трубном пространстве аммиаком. Далее в сепарационной части колонны сконденсировавшийся аммиак отделяют от газов, дрос­селируют до 1,6 МПа и сливают в сборник ***7***, а затем передают на склад.

В конденсационной колонне в слой жидкого аммиака вво­дят свежий газ, в котором помимо азота и водорода содержит­ся около 1% (СН4+Аr), водяные пары и следы СО и С02. При барботировании через слой жидкого аммиака из свежего газа вымываются катализаторные яды — Н20 и С02, затем газ сме­шивается с основным потоком азотоводородной смеси, выходя­щей из испарителя, отдает свой холод в теплообменнике кон­денсационной колонны и поступает в циркуляционный компрес­сор 3 центробежного типа при температуре примерно 20—23 °С.

Таким образом, теплообменник конденсационной колонны выполняет важную роль — рекуперирует холод циркуляционно­го газа и уменьшает расход жидкого аммиака на охлаждение газа в испарителе. Назначением циркуляционного компрессора является сжатие циркуляционного газа до 32 МПа и подача его в колонну синтеза, что замыкает цикл синтеза. С помощью компрессора компенсируется потеря напора, равная 2,5—3 МПа, при прохождении азотоводородной смеси через аппаратуру и коммуникации цикла синтеза.

Центробежный циркуляционный компрессор (ЦЦК) приво­дится в движение электродвигателем с постоянным числом обо­ротов и имеет постоянную производительность. Поскольку газо­вая нагрузка на колонну синтеза меняется по мере старения катализатора и снижения его активности, предусмотрено регу­лирование потока газа, подаваемого в колонну синтеза. Избы­точное количество газа, подаваемого ЦЦК, по байпасу поступа­ет в межтрубное пространство теплообменника конденсационной колонны, проходит испаритель и трубное пространство конден­сационной колонны и вновь проходит через ЦЦК. При цирку­ляции азотоводородной смеси часть ее на катализаторе превращается в аммиак; присутствующие в газе аргон и метан посте­пенно накапливаются в цикле синтеза аммиака. Во избежание накопленияинертных примесей небольшая часть азотоводород­ной смеси (продувочные газы), содержащая примерно 11 % ар­гона и метана, непрерывно выводится из цикла синтеза после сепаратора 6 и поступает на установку для поглощения содер­жащегося в смеси аммиака водой с получением аммиачной во­ды. Непоглощенные газы, содержащие водород, азот, метан и аргон, используются как горючие газы.

*Агрегат высокого давления с инжектором.*

На ***рис. III.4*** показана схема агрегата мощностью 75 000 т/год аммиака, работающего под давлением 44 МПа. По этой схеме перерабатывается азотоводородная смесь (свежий газ), очищенная от катализаторных ядов промывкой жидким азотом. Содержание инертных газов в ней очень мало, поэтому постоянная продувка не требуется. В свежем газе отсутствуют водяные пары и диоксид углерода. Такой газ подается в цикл непосредственно перед колонной синтеза. Свежий газ из отде­ления компрессии под давлением 49 МПа поступает в инжек­тор 6, т. е. в газоструйный циркуляционный компрессор.

Cвежий газ поступает в сопло ин­жектора 3, профиль и сечение которого выбирают таким обра­зом, чтобы поток свежего газа выходил из сопла с очень боль­шой скоростью. Циркуляционный газ под давлением 43 МПа входит в смесительную камеру инжектора, расположенную по­сле сопла. За счет кинетической энергии струи свежего газа, вытекающей из сопла, циркуляционный газ засасывается пото­ком свежего газа и поступает в расширяющийся диффузор 1, где кинетическая энергия газового потока преобразуется в давление, равное 44 МПа. Затем газовая смесь подается в колонну синтеза ***5*** (см. рис. III.4), проходит теплообмен­ник, нагреваясь в нем до 440—450 СС, и попадает в катализаторную короб­ку. Здесь на четырех полках размеще­ны четыре слоя катализатора. После каждого из первых трех слоев ката­лизатора расположены змеевики, по которым циркулирует бидистиллят (дважды дистиллированная вода) вы­сокого давления. Бидистиллят нагре­вается за счет охлаждения азотоводородной смеси до 450—460 °С и отво­дит таким образом тепло реакции образования аммиака в каж­дом слое катализатора.

Конвертированный газ проходит четвертый слой катализа­тора и поступает в теплообменник колонны синтеза, где охлаж­дается от 500—510 до 100—120°С и нагревает газ, направляе­мый на синтез аммиака. Газ, выходящий из колонны синтеза и содержащий 20—22% аммиака, охлаждается до 25—35 °С в вертикальном погружном водяном конденсаторе 7. Сконденси­ровавшийся аммиак выделяется в сепараторе 8. После сепара­тора жидкий аммиак дросселируют до 1,8 МПа; его сливают в промежуточный сборник 9, а из него передают на склад для отгрузки потребителю. Циркуляционный газ из сепаратора, со­держащий 6—8% аммиака, поступает в инжектор 6 и цикл син­теза замыкается.

Бидистиллят, нагретый в змеевиках колонны синтеза, охлаж­дается до 260 °С в трубах котла 4. При этом питательная вода, додаваемая в межтрубное пространство котла, испаряется, об­разуя 7,75 т/ч насыщенного пара при давлении 3,2 МПа и тем­пературе 237 °С. Следовательно, на 1 т аммиака получают 0,85 т насыщенного пара. Бидистиллят по выходе из парового котла засасывается циркуляционным насосом высокого давления 3 производительностью 40 м3/ч и подается вновь в змеевики ко­лонны синтеза. Для восполнения потерь циркулирующего бидистиллята устанавливают насос высокого давления произво­дительностью 80 л/ч.

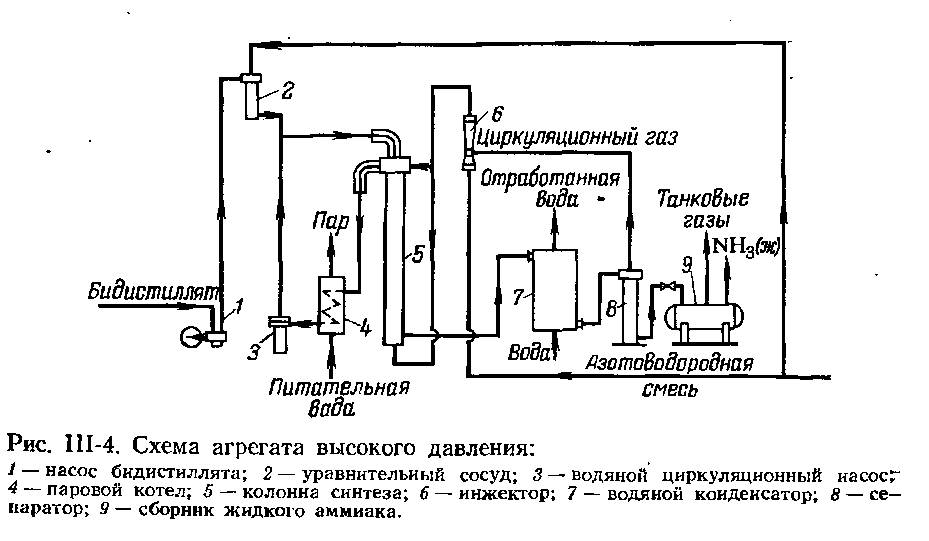
Для поддержания определенного давления циркулирующего бидистиллята и для подпитки системы установлен уравнитель­ный сосуд 2, в верхнюю часть которого подводят свежий газ под давлением 49 МПа. К качеству бидистиллята (содержание солей) предъявляются жесткие требования (контроль осуществ­ляется путем измерения омического сопротивления бидистиллята). Это необходимо для предотвращения забивки солями теплопередающих поверхностей змеевиков и парового котла.

К особенностям этого агрегата, обусловленным применением высокого давления относятся:

1) высокая концентрация аммиака после колонны синтеза;

1. простота технологической схемы (отсутствие аммиачно­го охлаждения, так как весь аммиак конденсируется в водяном конденсаторе);
2. получение только жидкого аммиака, что облегчает его последующее использование и переработку в карбамид и азот­ную кислоту;
3. применение инжектора для циркуляции газа, что значи­тельно проще; однако к. п. д. инжектора значительно ниже, чем. к. п. д. ЦЦК;
4. использование тепла синтеза аммиака для выработки на­сыщенного водяного пара (0,85 т/т аммиака, что эквивалентно получению 2300 МДж тепла);
5. компрессоры, сжимающие газ до 49 МПа, значительно сложнее компрессоров, сжимающих газ до 32 МПа, поэтому возрастает расход электроэнергии на сжатие азотоводородной смеси.

В целом этот агрегат менее экономичен, чем агрегаты мощ­ностью 1360 т/сут аммиака, поэтому он получил весьма ограни­ченное применение.

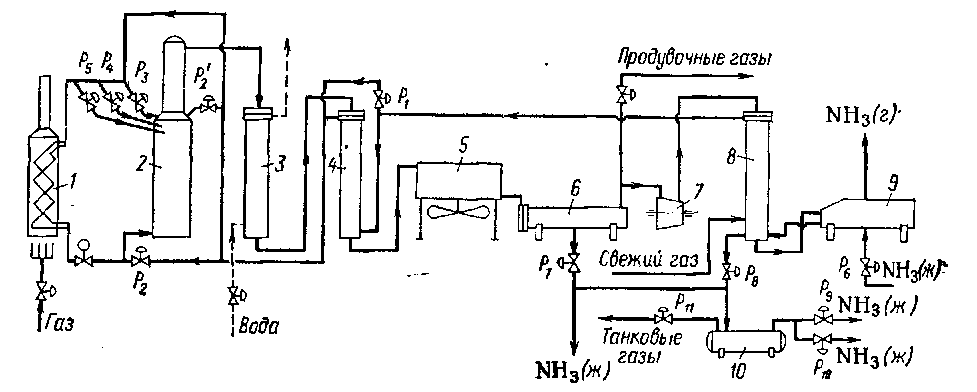


*Агрегат мощностью 1360 т/сут аммиака.*

В настоящее время практически все вводимые в эксплуата­цию агрегаты синтеза аммиака рассчитаны на мощность 1360 т/сут. Схема этого агрегата показана на рис. 3.

*Рис. 3 Схема агрегата синтеза аммиака мощностью 1360 т/сут:*

*1— газовый подогреватель;* 2 *— колонна синтеза;* 3 *— подогреватель воды;* 4 *— выносной теплообменник;* 5 *— воздушный холодильник;* 6 *— сепаратор; 7 — циркуляционное колесо компрессора;* 8 *— конденсационная колонна;* 9 *— испаритель;* 10 *— сборник жидкого ам­миака; Р1 Р2, Р2/, Р3, Р4, P5— регуляторы температур; Р6, Р7, Р8, Р9, Р10 — регуляторы уровня; Р11 — регулятор давления.*



Циркуляционный газ входит во внутренний теплообменник колонны синтеза 2,  
где нагревается до температуры начала реакции синтеза аммиака и проходит слои катализатора, в результате чего концентрация аммиака в газе повышается до 15—17%- За­тем конвертированный газ охлаждается в теплообменнике до 330 °С и в подогревателе воды 3 до 215 °С. В аппарате 3 боль­шая часть тепла синтеза аммиака расходуется на нагревание воды высокого давления от 102 до 310 СС. Эта вода испаряется в котлах конверсии метана и СО с образованием пара давлени­ем 10,5 МПа. Далее конвертированный газ охлаждается в вы­носном теплообменнике 4 до 65—75 °С и в воздушном холодиль­нике 5 до 30—40 °С. Жидкий аммиак, сконденсировавшийся при охлаждении, отделяется от газовой смеси в сепараторе 6. После 'сепаратора конвертированный газ сжимается от 28,5 до 31,5 МПа в циркуляционном колесе компрессора азотоводородной смеси 7, с помощью которой компенсируются потери давления в агрегате синтеза.

Дальнейшее охлаждение газа и конденсация аммиака про­исходят в теплообменнике конденсационной колонны S и в ис­парителе 9 (в последнем газ охлаждается до —4°С за счет ки­пения жидкого аммиака). Сконденсировавшийся аммиак от­деляется от газовой смеси в сепарационной части конденсаци­онной колонны, сюда же поступает свежий газ, который барботирует через слой жидкого аммиака, поглощающий водяные па­ры и следы С02. Циркуляционный газ, выйдя из конденсаци­онной колонны, поступает в выносной теплообменник 4, где на­гревается до 185—190 °С за счет тепла конвертированного га­за, проходящего по трубному пространству. Затем подогретый газ поступает в колонну синтеза и цикл синтеза замыкается.

Для разогрева и восстановления катализатора в колонне синтеза установлен газовый подогреватель 1. Циркулирующая в нем азотоводородная смесь постепенно нагревается до требуемой температуры, проходя по змеевикам подогревателя, ко­торые обогреваются горячими дымовыми газами, получаемыми путем сжигания горючих газов в горелках.

Жидкий аммиак из сепаратора 6 и конденсационной колон­ны 8 проходит фильтры жидкого аммиака (на схеме не показа­ны), где из него выделяется катализаторная пыль, унесенная конвертированным газом из слоя катализатора. Затем аммиак дросселируют до 4 МПа и отводят в сборники 10, а далее на склад. После сепаратора 6 непрерывно выводятся продувочные газы, содержащие 8—9% аммиака. В танковых газах из сборни­ков 10 содержание аммиака близко к 20%. Количество проду­вочных и танковых газов относительно велико, поэтому в состав агрегата включена установка выделения аммиака.

Танковые газы поступают в испаритель ***3***, где охлаждаются до —20°С; сконденсированный аммиак отделяется от газов в сепараторе 4 и передается на склад. Танковые газы, практи­чески свободные от аммиака, используются как горючий газ.

Газы постоянной продувки поступают в межтрубное прост­ранство конденсационной колонны 1 продувочных газов, охлаж­даются и затем в испарителе 2 дополнительно охлаждаются до —27 °С аммиаком, кипящим в межтрубном пространстве испа­рителя при —30 °С. Охлажденный газ вновь возвращают в кон­денсационную колонну для отделения сконденсировавшегося аммиака и для охлаждения в теплообменнике аппарата 1 по­ступающих продувочных газов.

После установки улавливания аммиака продувочные газы содержат 1% NH3. Затем они дросселируются с 28,5 до 1 МПа и используются вместе с танковыми газами в горелках труб­чатой печи.

1. ***Основные технологические стадии производства азотной кислоты.***

Окисление аммиака кислородом воздуха до оксида азота представляет собой каталитический процесс. В зависимости от условий его проведения возможно протекание следующих реак­ций:

4NH3 + 50а = 4NО + 6Н2О + 907,3 кДж

4NH3 + 402 = 2N2О + 6Н2О + 1104,9 кДж

4NН3 + 302 = 2N2 + 6Н2О + 1269,1 кДж

Кроме этого, возможно образование N2 при разложении ок­сида азота N0, а также в результате взаимодействия его с NН3. Поскольку для окисления NН3 используют воздух, содержание аммиака в образующейся аммиачно-воздушной смеси ограничи­вается содержанием кислорода в воздухе. Оптимальное содер­жание аммиака в аммиачно-воздушной смеси определяют на основании суммарной реакции:

NH3 + 202 = НNO3 + Н2О

Исходя из этого уравнения содержание NН3 составляет:

Практически содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси в производственных условиях поддерживают в пределах 9,5—11,5 объемн. % при соотношении [02] : [NH3] = 1,7—2. При увеличении содержания NН3 более 13% смесь становится взры­воопасной. Так, при 380—400 °С взрывается смесь, содержащая 12,5-13% NH3.

Окисление аммиака до NO относится к гетерогенным про­цессам и состоит из следующих стадий:

1. поступления реагирующих молекул из массы газа к на­ружной поверхности катализатора;
2. диффузии этих веществ к внутренней поверхности ката­лизатора;
3. взаимодействия адсорбированных молекул с поверх­ностью катализатора;
4. диффузии прореагировавших веществ из пор к наружной поверхности катализатора;
5. поступления продуктов реакций с наружной поверхности катализатора в газовый поток.

Скорость реакции окисления аммиака в первую очередь за­висит от скорости диффузии 02 и ЫН3 к поверхности катализа­тора. Скорость диффузии аммиака к поверхности платиноидного катализатора ниже, чем скорость диффузии кислорода, поэтому она и является определяющей скорость окисления ам­миака до N0.

Из литературы известно, что механизм окисления аммиака до N0 на платиноидных катализаторах протекает через ряд промежуточных реакций

1. ***Влияние температуры, давления и катализаторов на равновесие и скорость окисления аммиака.***

Катализаторы.

Поскольку окисление аммиака может протекать в нескольких направлениях, то для получения требуемого продукта — N0 — необходимо применение катализаторов, обладающих селектив­ным (избирательным) действием. Таким катализатором явля­ется платиноидный катализатор, изготовленный из сплава пла­тины с палладием и родием. Платиноидный катализатор выпол­няют в виде сеток из проволоки (нитей) толщиной 0,09 мм с числом ячеек 1024 на 1 см2. Наибольшее распространение полу­чили следующие катализаторы окисления аммиака (ГОСТ 3193—59): платина+4 масс. %Рd +3,5 масс. % Rh — при ат­мосферном давлении и платина+7,5 масс. % Rh — для работы при повышенном давлении.

Новые сетки имеют вид переплетения из гладких блестящих и эластичных нитей, в процессе эксплуатации сетки становятся матовыми, губчатыми с сильно развитой внутренней поверх­ностью, что ведет к их постепенному разрушению. Сетки, утра­тившие не более 12% первоначальной массы, передают в пере­плавку.

В Советском Союзе разработан двухступенчатый катализа­тор, состоящий из слоя платиноидной сетки и слоя неплатино­вого катализатора высотой 50—60 мм. *Применение такого ката­лизатора позволяет снизить одновременные вложения платины в три раза.*

***Время окисления аммиака до*** *N0.* При окислении аммиака до оксида азота аммиачно-воздушная смесь должна пройти че­рез слой катализаторов. Время соприкосновения газов с ката­лизатором должно быть совершенно определенным для дости­жения заданной степени окисления аммиака. Для расчета вре­мени контакта пользуются уравнением:

**τ=Vсв/Vr**

где: τ — время пребывания в зоне катализа, с; **Vсв** — свободный объем ката­лизатора, м3; Vr — объемная скорость газа в условиях конверсии, м3/с.

Практикой показано, что ***оптимальное время пребывания*** в зоне катализа аммиачно-воздушной смеси равно 10-4—10-5 с. Увеличение времени пребывания в зоне катализа, т. е. умень­шение скорости газового потока, ведет к образованию элемен­тарного азота. Увеличение скорости газа выше оптимальной уменьшает время пребывания газовой смеси в зоне катализа, что ведет к проскоку аммиака в поток нитрозного газа. Амми­ак, проскочивший в поток нитрозного газа, реагирует с оксидом азота, образуя элементарный азот; взаимодействует с диокси­дом азота с образованием нитрита и нитрата аммония; при вы­сокой температуре он может также разлагаться до элементар­ного азота и *N2O*. Все указанные реакции ведут к потере ам­миака. Кроме того, часть аммиака, проскочившего через катализаторные сетки, может сохраняться до зоны пониженных тем­ператур, где образующиеся нитрит и нитрат аммония, попадая на трущиеся поверхности, могут вызвать взрыв.

***Применение давления*** для реакции окисления аммиака до оксида азота позволяет *увеличить* производительность агрега­та, уменьшить размеры аппарата. Однако одновременно с этим при увеличении давления процесса снижается степень окисле­ния аммиака до оксида азота и возрастают потери катализа­тора. Так, при атмосферном давлении и температуре 820 °С выход оксида азота достигает 97—98% на 2-х платиноидных сетках, при повышении давления до 4\*105 Па температура катализа увеличивается до 880—900 °С и выход оксида азота составляет 95—96% на 12-ти платиноидных сетках; повышение давления до 8—9-105Па требует увеличения числа платинородиевых сеток до 16—20 штук при температуре окисления 900—920°С с одно­временным понижением выхода оксида азота до 94—95%. *С увеличением давления и повышением температуры окисления аммиака возрастают потери платинородиевого катализатора*. Если при атмосферном давлении потери катализатора состав­ляют 0,045—0,05 г/т азотной кислоты, то при 7,3-105 Па потери увеличиваются до 0,35—0,40 г/т.

Однако на основании анализа работы агрегатов средней производительности 350—500 т/сут НNО3 показано, что процесс получения азотной кислоты целесообразно вести при *повышен­ном давлении* как в отделении окисления аммиака, так и в аб­сорбционном отделении. Для агрегата производительностью 1000 т/сут и более, работающего при повышенном давлении, снижаются капиталовложения и себестоимость кислоты.

Как указано выше, *увеличение давления на стадии окисле­ния аммиака снижает выход оксида азота N0 и увеличивает потери платины.* В связи с этим применяют комбинированные системы, в которых окисление аммиака ведут при атмосферном или небольшом избыточном давлении, а абсорбцию — при по­вышенном давлении, что особенно благоприятно влияет на реак­цию окисления оксида азота N0 до диоксида. Применение по­вышенного давления в производстве азотной кислоты дает воз­можность получить более концентрированный продукт, а также увеличить степень использования оксидов азота, что ведет к уменьшению выбросов оксида азота в атмосферу и повышению степени рекуперации энергии, затрачиваемой на сжатие газов.

Реакция окисления N0 в N02 является равновесной, обра­тимой и идет с выделением тепла:

2NO + О2 = 2NO2 + 112,3 кДж

По принципу Ле-Шателье **с *повышением температуры равно­весие реакции*** сдвигается влево, что приводит к снижению вы­хода NO2. Для ускорения этой реакции целесообразно приме­нять повышенные давления, пониженные температуры, а также повышенные концентрации N0 и **О2.** Скорость реакции пропор­циональна квадрату концентрации N0 в газовой смеси и кон­центрации 02.

1. ***Процесс окисления оксида азота.***

Реакция окисления N0 в N02 является равновесной, обра­тимой и идет с выделением тепла:

2NO + О2 = 2NO2 + 112,3 кДж

По принципу Ле-Шателье **с *повышением температуры равно­весие реакции*** сдвигается влево, что приводит к снижению вы­хода NO2. Для ускорения этой реакции целесообразно приме­нять повышенные давления, пониженные температуры, а также повышенные концентрации N0 и **О2.** Скорость реакции пропор­циональна квадрату концентрации N0 в газовой смеси и кон­центрации 02.

Абсорбция оксидов азота

Нитрозные газы, поступающие на абсорбцию, содержат N02, N204, N203 и N0. Все эти оксиды кроме N0 реагируют с водой с образованием азотной кислоты. Суммарно процесс образова­ния НN03 описывается в виде следующих уравнений:

3NO2 + Н20 = 2HN03+ N0 (а)

3N203 + Н2О = 2HNО3 + 4NO

Из уравнения (а) следует, что на получение 2 моль НNО3 расходуются 3 моль N02, причем вводимого в

процесс азота выделяется в газовую фазу в виде N0. Оксид азота снова окис­ляется кислородом до N02 и при повторном поглощении обра­зующегося оксида снова выделяется 1/3 азота в виде N0. Этот процесс математически соответствует геометрической прогрес­сии, сумма членов которой равна 1 + 1/3 + 1/3\*1/3 + 1/3\*1/3\*1/3 +… = 1,5. Отсюда следует, что полностью переработать оксиды азо­та в азотную кислоту при водной абсорбции невозможно. В га­зах, выходящих из абсорбционной колонны, всегда будут при­сутствовать оксиды азота, содержание которых зависит от ус­ловий их поглощения.

Степень превращения N02 в азотную кислоту увеличивается при поглощении оксидов азота разбавленными водными раство­рами азотной кислоты, при пониженных температурах. Абсорб­ция практически полностью прекращается при образовании 65%-ной кислоты. Препятствием для получения кислоты кон­центрацией выше 65 масс. % HNO3 является присутствие в га­зовой фазе незначительных количеств N0, скорость окисления которого очень мала.

1. ***Системы производства азотной кислоты.***

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА НЕКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Производство NN03 при атмосферном давлении.

Технологическая схема производства азотной кислоты при атмосферном давлении показана на рис.1.

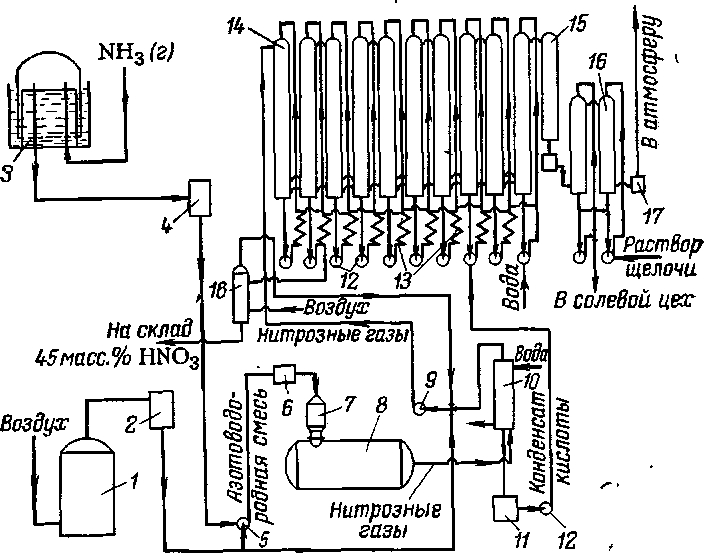
Воздух, загрязненный пылью и кислыми газами, очищается в скруббере орошаемом водой или щелочным раствором; от пыли он очищается в рукавном фильтре ***2***.

Газообразный аммиак фильтруют через матерчатые фильт­ры или промывают жидким аммиаком от паров масла и меха­нических примесей (катализаторной пыли из колонн синтеза аммиака). После очистки аммиак и воздух смешиваются в вентиляторе **5** с образованием аммиачно-воздушной смеси, содер­жащей 10,5—11,5 объемн. % аммиака. Смесь через картонный фильтр поступает в контактный аппарат **7**. Здесь на платино­вых сетках при 750—850 °С протекает окисление NН3 до оксида азота. Газы, содержащие N0, 02, N2 и водяные пары, а также

также

***Рис. 1. Схема производства неконцентрированной азотной кислоты при атмосферном давлении:***

*1— скруббер;* 2 — *рукавный фильтр;* 3 *— газгольдер для аммиака;* 4, 6 *— фильтры; 5 — аммиачно-воздушный вентилятор; 7 — конвертор;* 8 *— котел-утилизатор;* 9 — *вентилятор нитрозных газов;* 10 *— водяной холодильник; 11— сборник кислого конденсата;* 12 *— насос* 13 *— кислотные холодильники;* 14 *— башни кислой абсорбции;* 15 *— окислительная башня;* 16 *— башни щелочной абсорбции;* 17 *— брызгоуловитель;* 18 *— отбелочная башня.*



NH3, не окислившийся в N0, поступают далее в котел-утилизатор **8**, где охлаждаются до температуры 160—170°С. При этом образуется пар давлением до 4 МПа и температуре450 °С. Затем, пройдя холодильник **10** и сборник кислого конденсата **11**, нитрозные газы при 40 °С вентилятором **9** подают на абсорбцию в систему, состоящую из 6—8 абсорбционных башен **14** из нержавеющей стали. Башни содержат насадку в виде колец Рашига и расположены последовательно одна другой.

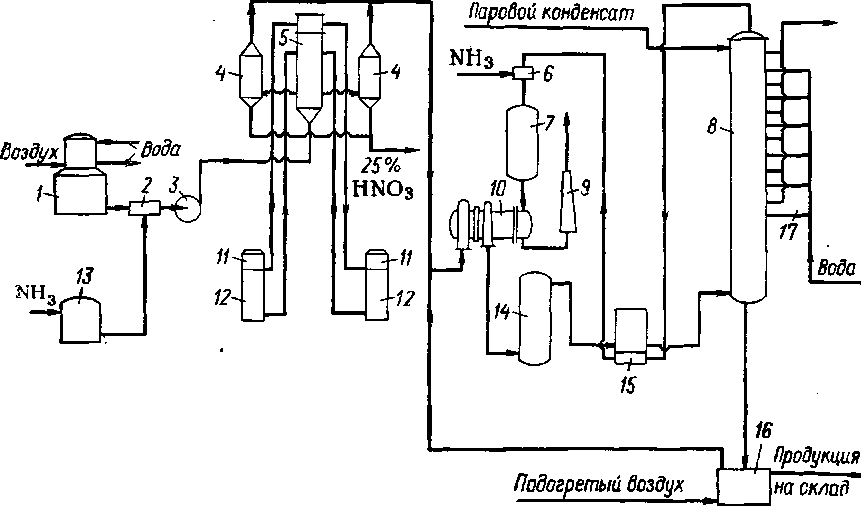
В холодильнике **10** при охлаждении газа происходит частное окисление N0 в ,N02 и образование кислого конденсата содержащего 2—3 масс. % NО3, а в холодильнике **11** — конденсата, содержащего 25—30% НNO3. Конденсат насосом подают в башню **14**, где протекают два процесса — окисле N0 в N02 и поглощение N02 водой с образованием азот кислоты. Поглощение оксидов азота осуществляется по принципу противотока, причем в последнюю башню подается вода, а остальные башни орошаются кислотой соответствующей концентрации. Образующаяся в последней башне очень разбавленная кислота перетекает из башни в башню и, встречая более концентрированные нитрозные газы, поглощает их. При этом ее концентрация достигает 45—48 масс. %

Окисление N0 в N02 и поглощение N02 водой протекает с выделением тепла , поэтому кислоту, орошающую башни, охлаждают в кислотных холодильниках **13**. Для подачи кислоты на орошение башен служат центробежные насосы **12.**

Продукционная 45—48%-ная кислота, как правило, выдает­ся из второй абсорбционной башни и содержит растворенные оксиды, для удаления которых ее нагревают до 50—55 °С и продувают воздухом в отбелочной башне **18.** Выделившиеся ок­сиды азота возвращают в абсорбционную систему. Поскольку абсорбционная система обеспечивает поглощение N02 только на 92—94%, нитрозные газы поступают далее в две последо­вательно установленные насадочные башни, орошаемые нитрит - нитратными растворами натрия или кальция. В результате об­щая степень поглощения оксидов азота составляет 96—97%, а содержание их в выхлопных газах равно 0,2—0,1 объемн. %. Производительность системы, работающей при атмосферном давлении до 250 тыс. т/год HN03.

Комбинированная схема производства.

На рис. 2 приведена технологическая схема получения 45—50%-ной кислоты комбинированным методом производи­тельностью 45 тыс. т/год. Комбинированная схема производст­ва неконцентрированной азотной кислоты основана на окисле­нии аммиака, проводимом при атмосферном давлении, и на аб­сорбции оксидов азота, осуществляемой под давлением 3,5\*105 Па.



***Рис. 2. Технологическая схема производства азотной кислоты комбиниро­ванным методом:***

*1 — комбинированный аппарат для очистки воздуха; 2—смеситель;* 3 *— вентилятор-* 4 — *холодильники-промыватели нитрозных газов;* 5 — *теплообменники; 6—аппарат для сме­шения хвостовых нитрозных газов с аммиаком; 7 — реактор для восстановления хвостовых нитрозных газов;* 8 — *абсорбционная колонна;* 9 — *выхлопная труба;* 10 *— газотурбинный фрегат;* 11 — *контактные аппараты;* 12 — *котлы-утилизаторы;* 13 — *фильтр для аммиака; 14 — окислительный объем;* 15 *— подогреватель хвостовых нитрозных газов;* 16 *— отбелочная башня;* 17 *— холодильники.*

Первая такая система была пущена в СССР в /1959 г. и выгодно отличалась от подобных систем, работающих в Запад­ной Европе: высокой степенью конверсии, низким расходом платиноидного катализатора 0,047 г/т НN03 и 0,028—0,032 г/т НNO3 для двухступенчатого катализатора и простотой управле­ния процессом.

Воздух предварительно очищают от вредных примесей, "от­равляющих платиновый катализатор (SО3, SО3, Н3Р и др.), и от пыли.

Аммиачно-воздушная смесь, содержащая 10—11 объемн. % NН3 подается в теплообменник, где нагревается до 90—100 °С нитрозными газами, поступающими из котла-утилизатора **12.** В картонном фильтре, расположенном в верхней части контакт­ного аппарата***[[1]](#footnote-2),*** подогретая аммиачно-воздушная смесь про­ходит дополнительную тонкую очистку, и поступает в контакт­ный аппарат **11**. Здесь при атмосферном давлении и температу­ре 800—840 °С аммиак окисляется с образованием N0 и паров воды. Для использования тепла реакции окисления аммиака нитрозные газы проходят котел-утилизатор **12**, где образуется пар с температурой 450 °С и давлением 3,8—4 МПа, в результа­те чего температура нитрозного газа снижается до 170 °С. Да­лее нитрозный газ охлаждается в теплообменнике ***5***, отдавая тепло аммиачно-воздушной смеси. При температуре 110—120°С нитрозный газ поступает в холодильники-промыватели барботажного типа **4,** где одновременно с охлаждением нитрозных га­зов происходит конденсация водяных паров. Помимо образова­ния воды в результате окисления NН3 водяные пары вносятся также в систему с воздухом, поступающим на окисление ам­миака.

Одновременно с охлаждением газа в холодильнике-промывателе происходит частичное окисление N0 в N02 с образова­нием 25—30%-ной азотной кислоты, так называемого конден­сата азотной кислоты. Нитрозные газы, поступающие в нижнюю часть холодильника **4,** проходят слой образующегося конденса­та НNO3 и отмываются от нитрит-нитратных солей аммония, образующихся в результате проскока аммиака в нитрозный газ. После холодильников-промывателей **4** нитрозные газы сжима­ются в турбокомпрессоре 10 до (3,2—3,4) \* 105 Па и направля­ются на окисление в полую башню **14.** В результате окисления N0 до N02 нитрозные газы нагреваются от 110—120 до 320 °С. Выделившееся тепло реакции окисления используется для на­гревания хвостовых нитрозных газов после абсорбционной ко­лонны, направляемых на каталитическое восстановление до N2. После окислительного объема нитрозные газы охлаждаются от 320 до 35—37 °С в теплообменнике **15** и поступают вниз абсорб­ционной колонне **8.**

Для орошения абсорбционной колонны на верхнюю тарел­ку подают паровой конденсат. Концентрация образующейся азотной кислоты по мере перетекания с тарелки на тарелку по­степенно увеличивается за счет поглощения оксидов азота, иду­щих ей навстречу. На выходе из абсорбера кислота должна со­держать не менее 47—50 масс. % НNO3. Азотнокислый конден­сат из холодильника-промывателя с содержанием 25— 30 масс. % НNO3 поступает на одну из тарелок абсорбционной колонны, где находится кислота такой концентрации.

Продукционная кислота по выходе из абсорбера содержит растворенные оксиды азота, которые удаляются из нее в отбе­лочной башне **16** при пропускании воздуха. Отбеленная кислота поступает на склад самотеком. Выделившиеся при отбеливании азотной кислоты нитрозные газы направляются в компрессор.

Хвостовые газы, содержащие не более 0,16 объемн. % окси­дов азота, нагреваются в теплообменнике **15** до 260—280 °С, смешиваются с аммиаком и поступают в реактор ***7,*** где на ка­тализаторе АВК-10 происходит восстановление оксидов до эле­ментарного азота по реакциям:

4 NН3 + 6 NО = 5 N2 + 6Н2О + Q

8 NН3 + 6 NО2 = 7 N2 + 12Н2О + Q

В соответствии с нормами технологического режима произ­водства азотной кислоты комбинированным методом предусмот­рено содержание в хвостовых газах 3—5 объемн. % кислорода для окисления избыточного аммиака (подаваемого в хвостовые газы для каталитического восстановления оксидов азота):

4 NН3 + 3О2 = 2N2 + 6Н20

Хвостовые газы, содержащие не более 0,01 объемн. % окси­дов азота после каталитической очистки при 250—290 °С, посту­пают в газовую турбину, совмещенную на одном валу с тур­бокомпрессором. После расширения нитрозные газы, содержа­щие 0,008 объемн. % оксидов азота, под давлением (1,02— 1,03) • 105 Па выбрасываются в атмосферу через трубу высотой 100 м.

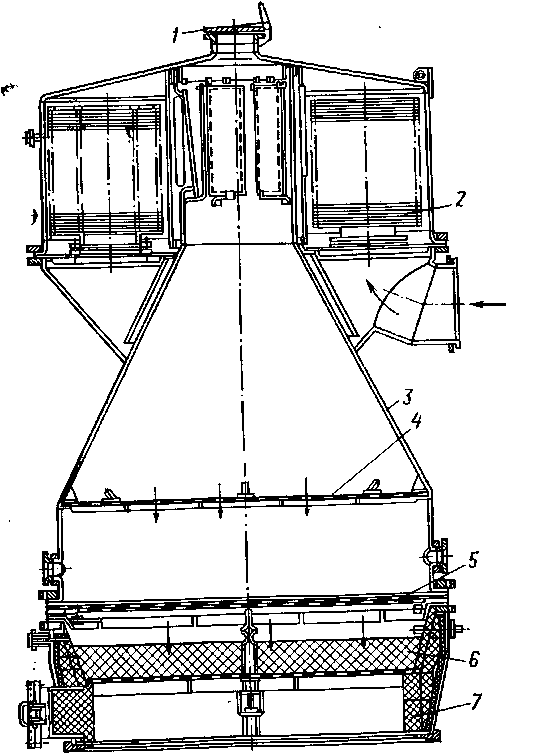
1. ***Основные технологические узлы производства азотной кислоты.***

Основное оборудование

Контактный аппарат (рис. 1) представляет собой два усеченных конуса, соединенных между собой цилиндрической частью. В верхней части контактного аппарата установлен кар­тонный фильтр с противовзрывным клапаном ***7.*** Картон марки ФМП толщиной 0,9—1,25 мм собран из фильтровальных эле­ментов, заключенных в алюминиевый каркас диаметром 2890 мм и высотой 1008 мм.

Картонный фильтр **2** заключен в цилиндрическую обечайку, через которую подается аммиачно-воздушная смесь. Платиноидные катализаторные сетки диаметром 2800 мм с нитями толщиной 0,09 мм имеют 1024 отверстия на 1 см2. Сетки закрепле­ны между фланцами ци­линдрической части и нижнего конуса и опира­ются на колосники.

В аппарате с одноступенчатым платиноидным катализатором на решетке расположен слой ме­таллических колец раз­мерами 32×32×1 мм и высотой 250 мм. Для ра­боты с двухступенчатым катализатором (одна платиновая сетка и слой непла­тинового катализатора) име­ется специальная корзина, в которую загружают не­платиновый катализатор.

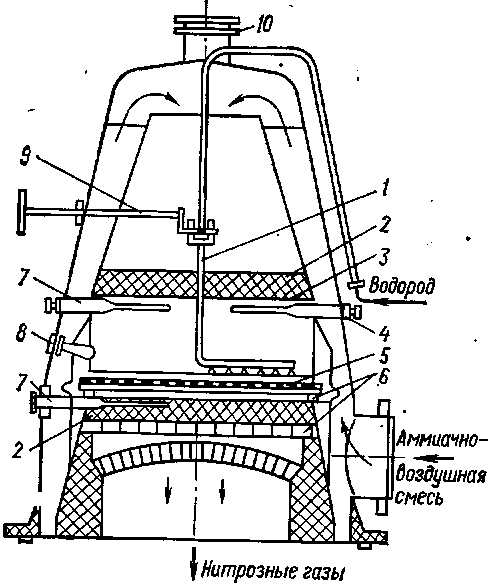


***Рис. 1. Контактный аппа­рат, совмещенный с картонным фильтром:***

*1 — аварийная мембрана; 2 — кар­тонные фильтры;* 3 *— конус аппара­та;* 4 *— распределительная решетка; 5 — катализаторные сетки; б — слой колец; 7 — жаростойкая футеровка.*

Стенки контактного аппарата выполнены из нержавеющей стали, нижняя его часть футерована жаростойким материалом.

Контактный аппарат, изображенный на рис. 2, предназначен для окисления аммиака до оксида азота под давлением 7,3-105 Па. Он состоит из двух частей, верхней — в виде усеченного конуса диаметром 2200—1600 мм и нижней цилиндрической части. Между конусо­образной и цилиндрической частями в специальной кассете рас­положены 12 платиновых катализаторных сеток. Кассета с катализаторными сетками установлена на решетке из концентри­ческих колец. Под ними на колосниковой решетке размещен слой керамических колец, уложенных правильными рядами вы­сотой 200 мм. Этот слой колец, с одной стороны, частично улав­ливает платину, с другой, стабилизирует тепловой режим на ка­тализаторных сетках.



***Рис.*** *2. Контактный аппарат:*

1 *— трубка для разогрева катализато­ра; 2 — кольца Рашига;* 3 *— распреде­лительная решетка;* 4 *— пробоотборник;* 5 *— катализаторные сетки; б — колосники; 7 — термопары;* 8 *— смотровое стекло;* 9 *— поворотный механизм;* 10 — *взрывная пластина.*

Аммиачно-воздушная смесь поступает в контактный аппарат сбоку, огибает внутренний конус и сверху поступает на катали­заторные сетки.

Аппарат выполнен из стали марок Х18Н9Т, Х17, Х23Н18 и углеродистой стали.

***Абсорбционная колонна*** предназначена для поглощения ок­сидов азота из нитрозных газов паровым конденсатом с обра­зованием 60%-ной азотной кислоты.

Колонна содержит 50 ситчатых тарелок с диаметром отвер­стий 2,25 мм и шагом 10 мм. Нижние три ситчатые тарелки иг­рают роль окислительного объема, остальные 47 тарелок пред­назначены для абсорбции оксидов азота. Для отвода тепла ре­акций поглощения и окисления оксидов азота на тарелках раз­мещены охлаждающие элементы. Колонна выполнена из стали марок Х17, Х18Н9Т, Х18Н9 и углеродистой стали.

***Реактор каталитической очистки*** предназначен для катали­тического восстановления оксидов азота в хвостовых нитрозных газах до N2. Диаметр реактора 3800 мм, высота 8250 мм.

Реактор содержит две ступени катализатора: первая сту­пень — палладированный оксид алюминия в виде таблеток раз­мером 12×12 мм; содержание палладия составляет 2,5 масс. % в пересчете на Рd высота слоя катализатора 440 мм. Вторая ступень катализатора представляет собой активированный ок­сид алюминия. Рабочее давление в реакторе 5,8-105 Па. Ре­актор изготовлен из стали марки Х18Н9Т, жаропрочной стали и двухслойной стали Ст2 — Х18Н9Т.

***Агрегат ГТТ-3*** предназначен для сжатия воздуха до давле­ния 7,3-105 Па и рекуперации энергии выхлопных нитрозных га­зов. Газотурбинный агрегат состоит из осевого компрессора, газовой турбины, центробежного нагнетателя, холодильника — для охлаждения воздуха после первой ступени сжатия, редук­тора, камеры сгорания, двигателя генератора типа АТМФ-850-2. Агрегат имеет единую систему управления и технологически независим от производства азотной кислоты. При отказах в ра­боте отделений подготовки аммиака, конверсии, абсорбции, ка­талитической очистки агрегат автоматически переходит на энергетический режим работы — без выработки азотной кисло­ты. При этом вся система производства остается под рабочим давлением, создаваемым протягиванием через нее воздуха.

***Аппарат для очистки воздуха*** выполнен из углеродистой ста­ли и состоит из двух частей. В верхней части имеются три ситчатых тарелки диаметром 3000 мм; в нижней части диаметром 4000 мм расположен рукавный фильтр из грубошерстяного не­окрашенного шинельного сукна, общая высота аппарата 11800 мм.

***Трубчатый подогреватель воздуха*** высотой 3200 мм, диамет­ром 1000 мм выполнен из стали Х18Н9Т. Нитрозные газы про­ходят по трубкам, диаметр которых 57 мм; в межтрубное про­странство поступает воздух и нагревается до 200 °С.

***Холодильник-промыватель*** из нержавеющей стали состоит из трех ситчатых тарелок, заключенных в общий корпус. На та­релках расположены охлаждающие элементы из трубок диа­метром 38×2,5 мм. Диаметр корпуса 2800 мм, высота 5440 мм.

1. ***Свойства и применение серной кислоты. Способы получения серной кислоты.***

Серная кислота может существовать как самостоятельное химическое соединение H2SO4, а также в виде соединений с водой H2SO4\*2H2O, H2SO4\*H2O, H2SO4\*4H2O и с триоксидом серы H2SO4\*SO3, H2SO4\*2SO3.

В технике серной кислотой называют и безводную H2SO4 и ее водные растворы (по сути дела, это смесь H2O, SO2 и соединений H2SO4 \*nH2O) и растворы триоксида серы в безводной H2SO4 – олеум (смесь H2SO4 и соединений H2SO4\*nSO3).

Безводная серная кислота – тяжелая маслянистая бесцветная жидкость, смешивающаяся с водой и триоксидом серы в любом соотношении. Физические свойства серной кислоты, такие, как плотность, температура кристаллизации, температура кипения, зависят от ее состава.

Безводная 100%-ная кислота имеет сравнительно высокую температуру кристаллизации 10,7 \*С. Чтобы уменьшить возможность замерзания товарного продукта при перевозке и хранении, концентрацию технической серной кислоты выбирают такой, чтобы она имела достаточно низкую температур кристаллизации. Промышленность выпускает три вида товарной серной кислоты.

*Существуют 2 промышленных способа получения серной кислоты:* ***контактный и нитрозный.***

При контактном способе получения серной кислоты сульфидную руду (чаще всего железный колчедан FеS2) обжигают в специальных колчеданных печах. При этом получается обжиговый газ, содержащий приблизительно 9 % сернистого ангидрида.

Перед тем, как произвести окисление сернистого газа в серный ангидрид, обжиговый газ очищают от целого ряда примесей, которые могут затруднить и даже сделать невозможным последующее окисление. Одной из таких примесей является пыль, которая может отравить катализатор. Очистка от пыли производится в специальных устройствах - циклон-аппаратах и электрофильтрах.

В контактном аппарате производится окисление сернистого ангидрида в серный. Эта реакция является экзотермической. Однако образующийся серный ангидрид термически малоустойчив и при высокой температуре может снова разлагаться на кислород и сернистый газ. Таким образом реакция 2 SO2 + O2 →2 SO3 обратима.

При низкой температуре окисление идет очень медленно и значительная часть сернистого газа, проходя через контактный аппарат, не успевает окислиться. Поэтому, чтобы достигнуть максимальной степени окисления сернистого газа и в то же время избежать разложения серного ангидрида, скорость газа регулируют таким образом, чтобы температура в контактном аппарате поддерживалась в пределах 470-490 град. С.

При нитрозном способе получения серной кислоты окисление сернистого газа осуществляется оксидами азота. Обжиговый газ подается в продукционную башню 1, орошаемую нитрозилсерной кислотой (NОНSО3). Для запуска процесса сернистую кислоту окисляют азотной кислотой согласно уравнениям:

SО2 + Н2О = Н2SО3;

3 Н2SO3 + 2 НNО3 = 3 Н2SО4 + 2 NО + Н2О.

Оксиды азота вместе с выхлопными газами (азот и кислород) подаются в башню 2 для окисления монооксида азота в диоксид. Поток газа регулируют таким образом, чтобы 50 % газа проходило через окислительную башню, а 50 % - миновало ее. Таким образом в поглотительную башню попадает газовая смесь, содержащая монооксид и диоксид азота в эквимолярном соотношении, вследствие чего образуется азотистый ангидрид:

NО + NО2 = N2О3.

При низкой температуре равновесие сдвигается в сторону образования азотистого ангидрида (N2О3), а при повышении температуры - в сторону образования монооксида и диоксида азота. В поглотительной башне азотистый ангидрид реагирует с концентрированной серной кислотой, образуя нитрозилсерную кислоту:

N2О3 + 2 Н2SO4 = 2 NОНSО4 + Н2О.

Эта реакция может протекать только с концентрированной серной кислотой. При разбавлении водой нитрозилсерная кислота вновь разлагается на серную кислоту и оксиды азота.

Нитрозилсерная кислота подается на орошение в продукционную башню, где и разлагается водой, а выделившийся азотистый ангидрид окисляет образующуюся в башне сернистую кислоту:

2 NОНSO4 + Н2О = 2 Н2SO4 + N2О3;

SO2 + Н2О = Н2SO3;

Н2SО3 + N2О3 = Н2SO4 + 2 NО.

Монооксид азота вновь направляется в окислительную башню и процесс повторяется.

Оксиды азота, которые не поглотились серной кислотой, улавливаются в санитарной башне (на схеме не показана), в которую подают либо раствор соды (Nа2СО3), либо раствор извести (Са(ОН)2):

N2О3 + Nа2СО3 = 2 NаNО2 + СО2;

2 NО2 + Nа2СО3 = NаNО3 + NаNО2 + СО2;

N2О3 + Са(ОН)2 = Са(NО3)2 + Н2О;

4 NО2 + 2 Са(ОН)2 = Са(NО3)2 + Са(NО2)2 + 2 Н2О.

Потеря оксидов азота компенсируется введением новых порций азотной кислоты.

Концентрация серной кислоты, получаемой нитрозным способом, достигает 70-80 %.

*Серная кислота находит самое широкое применение.* Она используется для получения соляной, азотной, фосфорной, плавиковой и многих органических кислот методом обмена, в производстве фосфорных и азотных удобрений, органических сульфосоединений, для очистки различных газов, входит в состав нитрующих смесей, используется в производстве красителей, для зарядки аккумуляторов и др.

Широко применяются соли серной кислоты. Сульфат натрия (глауберова соль Nа2SO4 \* 10Н2О) применяется для производства соды и в стекольной промышленности. Сульфат кальция распространен в природе в виде двуводного кристаллогидрата гипса (СаSO4 \* 2Н2О) и безводной соли ангидрита (СаSO4).

Ангидритовые вяжущие материалы получают путем обжига гипсового камня при повышенных температурах (600-700 град. С) с различными добавками. При этом получают отделочный гипсовый цемент и кальцинированный гипс (экстрих-гипс).

Эти материалы затвердевают значительно медленнее, чем полуводный гипс, и применяются для изготовления строительных растворов и бетонов малой прочности, а также искусственного мрамора, бесшовных настилов полов и др.

Сульфат магния, или горькая соль (МgSO4 \* 7Н2О) применяется в медицине как слабительное.

Сульфат железа (II), или железный купорос (FеSO4 \* 7Н2О) применяется для приготовления желтой кровяной соли (К4[Fе(СN)6]), чернил, для очистки воды и консервирования дерева.

Сульфат меди, или медный купорос (СuSО4 \* 5Н2О) применяется для борьбы с различными грибками - вредителями сельского хозяйства, для производства медных покрытий и получения различных соединений меди.

Из растворов, содержащих сульфат трехвалентного металла (Fе3+, Аl3+, Сг3+) и сульфат одновалентного металла (К+, NН4+, Rb+), выкристаллизовываются двойные соли типа К2SO4 \* Al2(SO4)3 \* 24H2O или КАl(SO4)3 \* 12Н2О. Вместо калия и алюминия могут стоять в любом сочетании перечисленные элементы.

Эти соединения называются квасцами. Квасцы существуют только в твердом виде. В растворе они ведут себя как 2 самостоятельные соли, т. е. как смесь сульфатов одно- и трехвалентных металлов.

1. ***Принципиальная технологическая схема получения серной кислоты из серы.***

Технологический процесс производства серной кислоты из элементарной серы контактным способом отличается от процесса производства из колчедана рядом особенностей. К ним относятся:

– особая конструкция печей для получения печного газа;

– повышенное содержание оксида серы (IV) в печном газе;

– отсутствие стадии предварительной очистки печного газа.

Последующие операции контактирования оксида серы (IV) по физико-химическим основам и аппаратурному оформлению не отличаются от таковых для процесса на основе колчедана и оформляются обычно по схеме ДКДА. Термостатирование газа в контактном аппарате в этом методе осуществляется обычно путем ввода холодного воздуха между слоями катализатора.

Принципиальная схема производства серной кислоты из серы представлена на рис. 1:



***Рис. 1. Структурная схема производства серной кислоты из серы.***

*1 – осушка воздуха; 2 – сжигание серы; 3 – охлаждение газа, 4 –контактирование; 5 –абсорбция оксида серы (IV) и образование серной кислоты.*

1. ***Классификация минеральных удобрений.***

***Простыми,* или *односторонними****,* удобрениями называют ми­неральные удобрения, содержащие только одно питательное ве­щество. ***Комплексными,* или *многосторонними,***удобрениями на­зывают удобрения, содержащие два и более питательных ве­щества. Если комплексные удобрения получены в результате протекания химических процессов, то они называются ***сложными,***а если путем механического перемешивания простых удоб­рений, то они называются *смешанными.* Удобрения, содержащие в своем составе 30% и более питательных веществ (считая на сумму N**+**P205+K20)называют ***концентрированными.***

Азотные удобрения, выпускаемые промышленностью, содер­жат питательный элемент — азот в виде аммиака, ионов аммо­ния NH4+ , ионов N03-и аминогруппы — NH2- .Они могут быть твердыми (аммиачная, натриевая и кальциевая селитры, карб­амид, сульфат аммония) и жидкими (аммиак, водный аммиак и аммиакаты). Кальциевая и натриевая селитры относятся к физиологически щелочным удобрениям, все остальные — физио­логически кислые удобрения. Длительное применение послед­них вызывает повышение кислотности почвы и необходимость известкования ее или перехода нащелочные удобрения.

Удобрения могут растворяться в воде, что позволяет им хо­рошо усваиваться растениями на любых почвах, и не раствори­мые в воде. Растворимые фосфорные удобрения делятся на ***во­дорастворимые, цитратнорастворимые* и *лимоннорастворимые.***  Цитратнорастворимые удобрения растворяются в аммиачном растворе цитрата аммония и достаточно хорошо усваиваются растениями. Лимоннорастворимыми удобрениями называются фосфорные удобрения, растворимые в 2%-ной лимонной кисло­те. Будучи менее растворимыми, они медленнее действуют на растения. Эти удобрения более эффективны при использовании их на кислых почвах.

Выпускаются также ***медленно действующие***удобрения с ис­кусственно сниженной растворимостью водорастворимых пита­тельных веществ, что исключает их быстрое вымывание из почвы.

Твердые удобрения поставляются в основном в гранулиро­ванном виде (в виде окатанных шарообразных частиц), реже в виде кристаллов. Гранулированные удобрения менее слежива­ются и лучше рассеиваются, поэтому они удобны для приме­нения.

Ниже, при описании отдельных видов минеральных удобре­ний, будут приведены их физико-химические, механические и товарные свойства, играющие большую роль при хранении, транспортировании и применении в сельском хозяйстве. Особен­но важно 'знать гигроскопичность, слеживаемость, размер и прочность частиц, фракционный состав и влагоемкость.

1. ***Получение аммиачной селитры.***

Аммиачную селитру получают нейтрализацией азотной кис­лоты газообразным аммиаком



Эта практически необратимая реакция протекает с большой скоростью и с выделением значительного количества тепла. Обычно ее ведут при давлении, близком к атмосферному; в не­которых странах работают установки, где нейтрализация про­текает под давлением 0,34 МПа. В производстве селитры ис­пользуется разбавленная 47—60%-ная азотная кислота. Тепло реакции нейтрализации используется на испарение воды и кон­центрирование раствора.

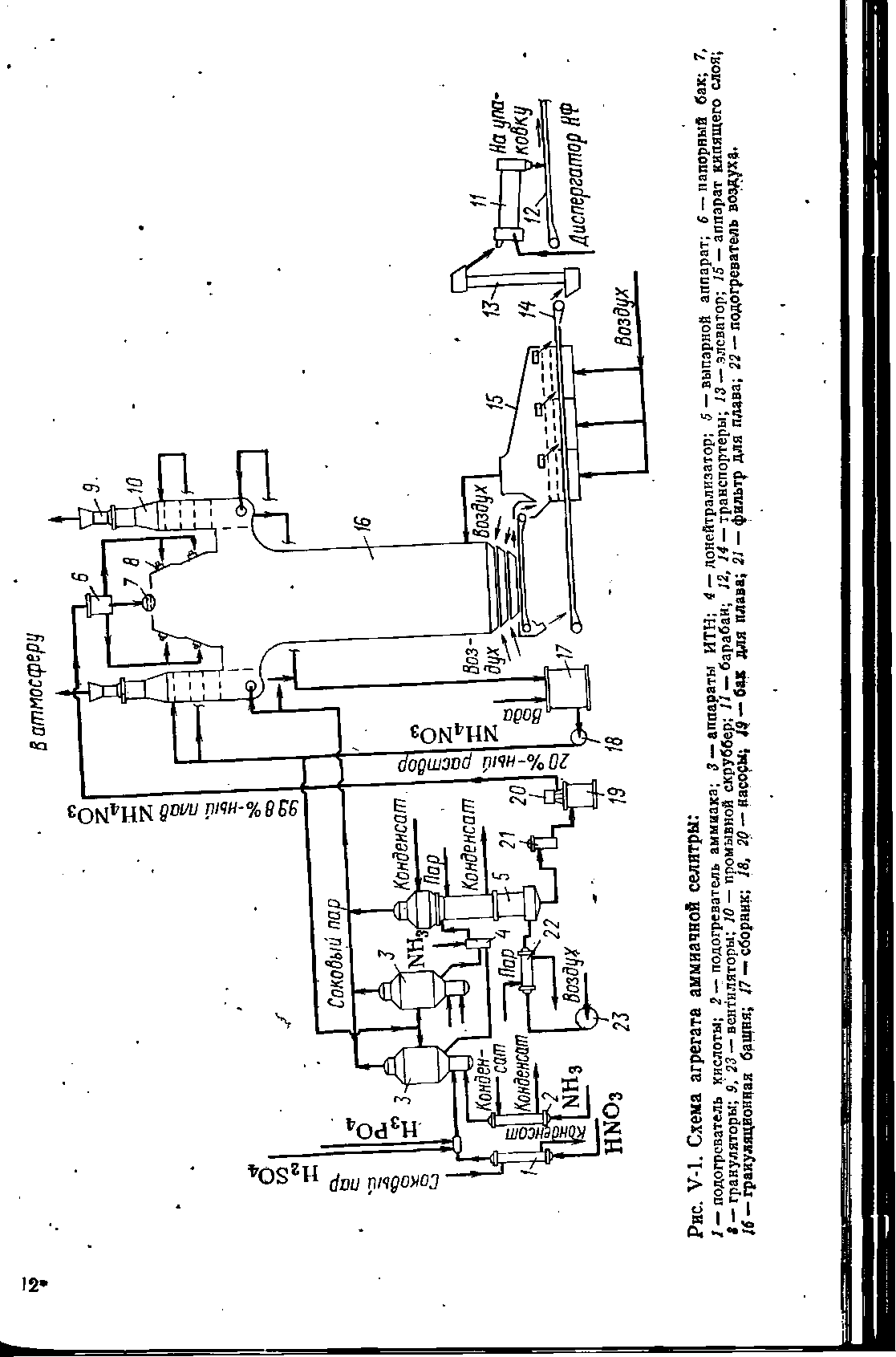
Промышленное производство включает следующие стадии: нейтрализацию азотной кислоты газообразным аммиаком в ап­парате ИТН (использование тепла нейтрализации); упаривание раствора селитры, гранулирование плава селитры, охлаждение гранул, обработка гранул ПАВ, упаковку, хранение и погрузку селитры, очистку газовых выбросов и сточных вод. Добавки вводят при нейтрализации азотной кислоты.

На рис. У-1 приведена схема современного крупнотоннажно­го агрегата АС-72 мощностью 1360 т/сут. Поступающая 58— 60%-ная азотная кислота подогревается в подогревателе **1** до 70—80°С соковым паром из аппарата ИТН 3 и подается на нейтрализацию. Перед аппаратами **3** в азотную кислоту добав­ляют термическую фосфорную и серную кислоты в количестве 0,3—0,5% Р2О5 и 0,05—0,2% сульфата аммония, считая на го­товый продукт.

Серная и фосфорная кислоты подаются плунжерными насоса­ми, производительность которых легко и точно регулируется. В агрегате установлены два аппарата нейтрализации, работаю­щие параллельно. Сюда же подается газообразный аммиак, на­гретый в подогревателе 2 паровым конденсатом до 120—130°С. Количество подаваемых азотной кислоты и аммиака регулируют таким образом, чтобы на выходе из аппарата ИТН раствор имел небольшой избыток азотной кислоты (2—5 г/л), обеспечи­вающий полноту поглощения аммиака

В нижней части аппарата происходит нейтрализация кислот при температуре 155—170 °С получением раствора, содержащего 91—92% NH4N03. В верхней части аппарата водяные пары (так называемый соковый пар) отмываются от брызг аммиачной се­литры и паров HN03. Часть тепла сокового пара используется на подогрев азотной кислоты. Далее соковый пар направляют на очистку в промывные скрубберы и затем выбрасывают в ат­мосферу.

Кислый раствор аммиачной селитры направляют в донейтрализатор **4**, куда поступает аммиак в количестве, необходимом для донейтрализации раствора. Затем раствор подают в выпар­ной аппарат **5** на доупарку, которая ведется водяным паром под давлением 1,4 МПа и воздухом, нагретым примерно до 180 °С. Полученный плав, содержащий 99,8—99,7% селитры, при 175 °С проходит фильтр **21** и центробежным погружным на­сосом **20** подается в напорный бак 6, а затем в прямоугольную металлическую грануляционную башню **16** длиной 11м, шири­ной 8 м и высотой от верха до конуса 52,8 м.



В верхней части башни расположены грануляторы ***7*** и ***5***; в нижнюю часть башни подают воздух, охлаждающий капли селитры, которые превращаются в гранулы. Высота падения частиц селитры 50—55 м. Конструкция грануляторов обеспечива­ет получение гранул однородного гранулометрического состава с минимальным содержанием мелких гранул, что уменьшает унос воздухом пыли из башни. Температура гранул на выходе из башни равна 90—110°С, поэтому их направляют для охлаж­дения в аппарат кипящего слоя **15**. Аппарат кипящего слоя — прямоугольный аппарат, имеющий три секции и снабженный решеткой с отверстиями. Под решетку вентиляторами подается воздух, при этом создается кипящий слой гранул селитры высо­той 100—150 мм, которые поступают по транспортеру из гра­нуляционной башни. Происходит интенсивное охлаждение гра­нул до температуры 40 °С (но не выше 50 °С), соответствующей условиям существования IV модификации. Если температура охлаждающего воздуха ниже 15 °С, то перед поступлением в ап­парат кипящего слоя воздух подогревают в теплообменнике до 20 °С. В холодный период времени в работе могут находиться 1—2 секции. .

Воздух из аппарата **15** поступает в грануляционную башню для образования гранул и их охлаждения.

Гранулы аммиачной селитры из аппарата кипящего слоя по­дают транспортером **14** на обработку поверхностно-активным веществом во вращающийся барабан ***11***. Здесь гранулы опры­скивают распыленным 40%-ным водным раствором диспергатора НФ. После этого селитра проходит электромагнитный сепа­ратор для отделения случайно попавших металлических пред­метов и направляется в бункер, а затем на взвешивание и упа­ковку в бумажные или полиэтиленовые мешки. Мешки транс­портером подают для погрузки в вагоны или на склад.

Воздух, выходящий из верхней части грануляционной башни, загрязнен частицами аммиачной селитры, а соковый пар из нейтрализатора и паровоздушная смесь из выпарного аппара­та содержит непрореагировавшие аммиак и азотную кислоту и частицы унесенной аммиачной селитры. Для очистки в верхней части грануляционной башни установлены шесть параллельно работающих промывных скрубберов тарельчатого типа **10,** оро­шаемых 20—30%-ным раствором аммиачной селитры, которая подается насосом **18** из бака. Часть этого раствора отводится в нейтрализатор ИТН для промывки сокового пара, а затем под­мешивается к раствору аммиачной селитры и, следовательно, идет на выработку продукции.

Из цикла непрерывно отводится часть раствора (20—30% ) поэтому цикл обедняется и восполняется добавкой воды. На вы­ходе из каждого скруббера установлен вентилятор **9** производи­тельностью 100 000 м3/ч, который отсасывает воздух из грану­ляционной башни и выбрасывает его в атмосферу.

1. ***Получение простого суперфосфата.***

***Простым суперфосфатом*** называют водорастворимое фос­форное удобрение, получаемое разложением природных фосфа­тов серной кислотой. По внешнему виду он представляет собой порошок или гранулы серого цвета. Основным действующим компонентом простого суперфосфата является моногидрат монокальцийфосфата Са(Н2Р04)2\*Н20.

Суперфосфат состоит из нескольких твердых фаз и распре­деленной между ними жидкой фазы. Твердые фазы представле­ны фосфатами кальция, железа, алюминия, сульфатом кальция СаS04 с примесью полугидрата СаSО4 • О.5Н2О, сульфатом стронция SrSО4 неразложившимися минералами, кремнегелем SiO2•nН2О и др. Содержание твердых веществ в суперфосфате составляет 75—80%, причем из них 50—55% приходится на до­лю балластной примеси сульфата кальция. Поэтому простой су­перфосфат является низкоконцентрированным удобрением. Жидкая фаза суперфосфата представляет собой водный раствор фосфорной кислоты, насыщенный монокальцийфосфатом; в ка­честве примесей в растворе присутствуют катионы Na+, К+. А13+, Fe2+, Fe3+и анионы A1F63**-,** SiF62-, F-и др.

Простой суперфосфат содержит 19—21% усвояемого Р205. Он присутствует в суперфосфате в виде соединений, раствори­мых в воде [Н3Р04, Са(Н2Р04)2] и в нитратном растворе (СаНР04, фосфаты железа и алюминия).

Физические свойства простого суперфосфата зависят от со­держания в нем свободной фосфорной кислоты и от влажности продукта. Кислый суперфосфат слеживается, плохо рассевается, разрушает бумажную тару, усиливает коррозию туковых сеялок. Для улучшения физических свойств суперфосфат нейт­рализуют известняком, мелом, фосфоритной мукой или други­ми веществами, гранулируют и сушат.

Нейтрализация и гранулирование суперфосфата снижают его гигроскопичность (гигроскопическая точка повышается от 60— 65% до 70—80%), а сушка повышает прочность гранул.

Слеживаемость суперфосфата вызывается процессом кри­сталлизации Са(Н2Р04)2-Н20 из жидкой фазы. Чтобы предот­вратить слеживаемость суперфосфата, его необходимо выдер­жать на складе до полного прекращения процесса кристаллиза­ции. Вызревший на складе, нейтрализованный и сгранулированный суперфосфат почти не слеживается и хорошо рассевается.

Простой гранулированный суперфосфат производится из апа­титового концентрата без добавок и с добавками микроэлементов (бора, марганца и молибдена). Его качество должно соот­ветствовать требованиям ГОСТ 5956—78.

Простой суперфосфат хранят и перевозят в битумированных многослойных бумажных или полиэтиленовых мешках. Перед затариванием его охлаждают до 40 °С, чтобы предотвратить разрушение тары. Допускается перевозка гранулированного су­перфосфата насыпью.

Суперфосфат можно эффективно использовать под любые культуры и на различных почвах как простое удобрение или применять для сухого тукосмешения при получении комплекс­ных удобрений.

**Производство простого суперфосфата.**

Сущность производства простого суперфосфата состоит в превращении природного фторапатита, нерастворимого в воде и почвенных растворах, в растворимые соединения, преимуще­ственно в монокальцийфосфат Са(Н2Р04)2. Технологический процесс состоит из следующих основных операций:

1) смешение измельченного фосфата с серной кислотой;

2) затвердевание суперфосфатной пульпы в камерах;

3) дозревание суперфосфата на складе;

4) нейтрализация и гранулирование.

**Теоретические основы.**

Разложение фторапатита серной кислотой. Этот процесс мо­жет быть представлен следующим суммарным уравнением:

**2Ca5(P04)3F + *7Н2S04* + 6,5Н20 = 3[Са(Н2Р04)2•Н20] + 7[CaSO4-0,5H2O] + 2HF + 227,4 кДж (1)**

Практически в процессе производства простого суперфосфа­та разложение протекает в две стадии. На первой стадии около 70% апатита реагирует с серной кислотой. При этом образуется фосфорная кислота и полугидрат сульфата кальция:

**Ca5(P04)3F + 5H2S04 + 2,5Н2О = 5 (CaSO4-0,5H2O) + 3H3P04 + HF** **(2)**

Так как растворимость сульфата кальция в фосфорной кис­лоте мала, он сразу начинает кристаллизоваться. При этом мик­рокристаллы сульфата кальция образуют структурную сетку, удерживающую большое количество жидкой фазы, и суперфос­фатная масса затвердевает (схватывается). Этому способствует также перекристаллизация сульфата кальция из полугидрата в ангидрит:

**2(CaS04•0,5Н20) = 2СаS04+Н20**

После полного израсходования серной кислоты начинается1 вторая стадия разложения, в которой оставшийся апатит (30%) разлагается фосфорной кислотой:

**Са6(Р04)3Р + 7Н3Р04 + 5Н20 = 5 [Са(H2РО4)2 • Н2О] + HF (3)**

Образующийся монокальцийфосфат в отличие от сульфата кальция не сразу выпадает в осадок. Он постепенно насыщает раствор фосфорной кислоты и начинает выкристаллизовываться в виде Са(Н2Р04)2•Н20, когда раствор становится насыщенным. Реакция (3) протекает значительно медленнее, чем реакция (2), что объясняется низкой активностью фосфорной кисло­ты и кристаллизацией твердых фаз. Она начинается в супер­фосфатных камерах и длится еще в течение 5—20 сут. хранения суперфосфата на складе. После дозревания на складе разложе­ние фтор апатита считают практически законченным, хотя в су­перфосфате еще остается небольшое количество неразложившегося фосфата и свободной фосфорной кислоты.

Скорость разложения фосфата в основном зависит от нормы и концентрации серной кислоты, температуры процесса, степе­ни измельчения фосфата.

Стехиометрическая норма серной кислоты для разложения апатитового концентрата рассчитывается по суммарному урав­нению (1) и составляет 63,47 кг 100%-ной Н2S04 на 100 кг сырья. Чтобы ускорить процесс разложения, практическую нор­му расхода серной кислоты повышают до 68—72 кг.

Концентрация серной кислоты оказывает существенное влия­ние на скорость разложения фосфата. Она определяет не только химическую активность кислоты, но и характер кристаллических пленок сульфата кальция, осаждающихся на поверхности зерен фосфата. При низких концентрациях серной кислоты степень пересыщения раствора сульфатом кальция мала, поэтому из раствора выделяются относительно крупные кристаллы суль­фата кальция. Они образуют на поверхности зерен фосфата по­ристую, рыхлую пленку, которая не препятствует диффузии жидкой фазы к поверхности фосфата. Скорость разложения фосфатов в этом случае достаточно велика. При высоких кон­центрациях серной кислоты жидкая фаза быстро пересыщается сульфатом кальция, из раствора выпадает большое количество мелких игольчатой формы кристаллов сульфата кальция, кото­рые покрывают поверхность фосфата плотной пленкой. Это за­медляет реакцию.

Установлено, что максимальная скорость разложения фос­фатов достигается при концентрации Н2S04 в реакционной пуль­пе равной 5—10%. В практических условиях применяют кисло­ту с начальной концентрацией 68,5—69,5% Н2S04. При непре­рывном ведении процесса разложения серную кислоту вводят в постоянный объем реакционной пульпы, содержащей в жидкой фазе фосфорную кислоту. В этих условиях серная кислота сразу же разбавляется примерно до 30%, что приближается к оптимальной концентрации. Применение серной кислоты более низкой концентрации недопустимо, так как с кислотой будет вводиться слишком много воды. В результате может образо­ваться влажный мажущийся суперфосфат или, вообще, несхватывающаяся пульпа.

Скорость разложения фосфатов увеличивается с ростом тем­пературы. Повышение температуры способствует также более интенсивному выделению фторсодержащих газов и большему испарению воды, т. е. снижению влажности суперфосфата. Од­нако при очень высокой температуре ухудшаются физические свойства суперфосфата. В оптимальных условиях температура в суперфосфатной камере находится в пределах 115—120 °С. Необходимый температурный режим поддерживается за счет тепла реакции и подогрева исходной серной кислоты до 55— 65 °С.

Степень измельчения фосфата значительно влияет на ско­рость разложения. Мелкие частицы сырья разлагаются быстрее, чем крупные. Однако с повышением тонины помола фосфата увеличивается расход энергии на измельчение. В апатитовом концентрате, используемом в производстве суперфосфата, содер­жание частиц размером 160 мкм и более не должно превышать 11,5%. В перспективе намечается переход на более измельчен­ное сырье.

Большое влияние на скорость разложения фосфата в на­чальный период оказывает интенсивность и продолжительность перемешивания реагентов в смесителе. Интенсивное перемеши­вание обеспечивает однородность пульпы, снижает степень пе­ресыщения раствора в пограничном слое, что способствует об­разованию более крупных кристаллов сульфата кальция и, сле­довательно, более проницаемых пленок на зернах фосфата. Это, в свою очередь, ускоряет разложение. Чтобы избежать затвер­девания реакционной пульпы в смесителях, продолжительность перемешивания должна быть не более 5—7 мин.

Разложение фтор апатита серной кислотой сопровождается побочными реакциями. Нефелин, присутствующий в апатитовом концентрате в. качестве примеси, разлагается одновременно с фторапатитом по следующему уравнению суммарной реакции:

**4Са5(Р04)3Р + NaАlSiO4 + 20Н2SО4 = 20СаSО4 + ЗNаН2Р04 + ЗАl(Н2Р04)3 + ЗН2SiO3 + 4НF + 3Н20**

Выделяющийся гель кремниевой кислоты способствует схва­тыванию суперфосфата.

Природные оксиды железа разлагаются по суммарной реак­ции:

**2Са6(Р04)3F+ Fe2О + 10Н2SО4 = 10СаSО4 + 2Fе(Н2Р04)3 + *2НF +* 3Н20**

В результате разложения минеральных примесей в раствор переходят кислые однозамещенные фосфаты натрия, калия, алюминия и железа. Фторид водорода, выделяющийся при разло­жении фторапатита, легко вступает в реакцию с кремниевой кислотой, которая всегда присутствует в природных фосфатах. В результате получается газообразный тетрафторид кремния:

**4HF+ Н2SiO3 = SіF4 + ЗН20**

Поэтому в газах, выделяющихся при разложении фосфатов, фтор содержится в виде SіF4. Часть фтора остается в суперфос­фате в виде кремнефтористоводородной кислоты или ее солей, образующихся по реакциям:

**SіF4 + 2НF = Н2SіF6**

**(Nа, К)20 + Н2SiF6 = (Na, К)2SіF6 + Н20**

Выделение из реакционной смеси газообразного SіF4, а так­же паров воды придает затвердевающему суперфосфату пори­стую структуру, что улучшает его физические свойства.

**Складское дозревание суперфосфата.** В суперфосфатных ка­мерах степень разложения фосфата составляет 84—87%. После складского дозревания она увеличивается до 90—95%. Чтобы ускорить процесс разложения фосфата на складе, суперфосфат охлаждают до 30—50 °С распылением и перелопачиванием. При охлаждении происходит кристаллизация Са(Н2Р0**4)**2•Н2О из жидкой фазы, за счет чего увеличивается концентрация Н3Р04 в растворе и разложение фосфата ускоряется.

**Нейтрализация.** Дозревший суперфосфат имеет высокую кис­лотность. Он содержит до 5,5 % свободного Р2О5.Для улучшения качества суперфосфат нейтрализуют твердыми добавками. Чаще всего для нейтрализации применяют известняк или мел, а также доломит, фосфоритную муку, обесфторенные фосфаты и др.

При нейтрализации" свободной фосфорной кислоты добавка­ми, содержащими кальций, образуется монокальцийфосфат:

**СаС03 + 2Н3Р04 = Са(Н2Р04)2•Н20 + С02**

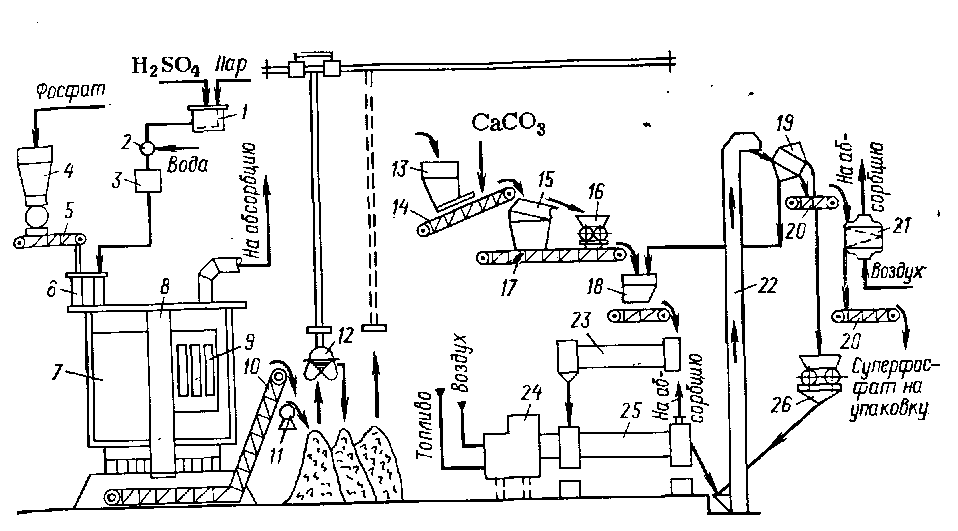
После нейтрализации увеличивается содержание твердой фа­зы в суперфосфате и улучшаются его физические свойства.

Нельзя допускать избытка нейтрализующих добавок. Это приводит к образованию неусвояемого трикальцийфосфата и, следовательно, к потере водорастворимого Р2О5 (процесс ретро-градации) :

***Са(H2P04)2* + 2СаС03 = Са3(Р04)2 + 2Н20 + 2С02**

**Технологическая схема.**

Простой суперфосфат получают непрерывным способом с использованием кольцевой вращающейся камеры. На рис. 1 изображена технологическая схема производства про­стого суперфосфата, включая стадии складского дозревания, . нейтрализации и гранулирования.



***Рис. 1. Технологическая схема получения простого гранулированного су­перфосфата:***

*1 — напорный бак; 2— кислотный смеситель; 3—щелевой расходомер; 4 — бункер; 5 — весовой дозатор; 6 — шнековый смеситель; 7 — суперфосфатная камера; 8 — центральная (разгрузочная) труба; 9 — фрезер; 10, 14, 17, 20 — транспортеры; 11 — разбрасыватель", 12 — грейферный кран; 13 — бункер для вызревшего суперфосфата; 15, 19 — грохоты; 16, 26 — валковые дробилки; 18 — бункер для нейтрализованного суперфосфата; 21 — холо­дильник; 22 — элеватор; 23 — барабанный гранулятор; 24 — топка; 25 — барабанная су­шилка.*

Серную кислоту, подогретую до 55—65 °С, из напорного ба­ка ***1*** направляют в кислотный смеситель ***2****,* где разбавляют во­дой до 68—68,5% Н2S04. Через щелевой расходомер ***3***серную кислоту непрерывно дозируют в смеситель ***6,***где в течение не­скольких минут смешивают с апатитовым концентратом, посту­пающим на бункера ***4*** через весовой дозатор ***5.***Образующаяся при смешении густая сметанообразная пульпа при температуре110—115°С непрерывно поступает в суперфосфатную камеру ***7****.* Здесь продолжается начавшаяся в смесителе реакция разложе­ния фосфата серной кислотой. После затвердевания суперфос­фатную массу вырезают ножами фрезера ***9.***Срезанный супер­фосфат через центральную разгрузочную трубу ***8***удаляют и камеры и ленточным транспортером ***10***подают на склад. С транспортера суперфосфат попадает на разбрасыватель ***11*** разбивающий комки суперфосфата. При этом часть влаги испа­ряется и суперфосфат охлаждается.

Отходящие из камеры фторсодержащие газы поступают на очистку в абсорбционные камеры, орошаемые водой или раз­бавленной кремнефтористоводородной кислотой. При циркуля­ции в камерах получается 8—10%-ный раствор Н2SіF6, кото­рый отводят на переработку.

Суперфосфат выдерживают на складах в течение 5—20 сут, где он хранится в кучах высотой 6—10 м. В течение этого вре­мени с помощью грейферного крана ***12***суперфосфат 2—3 раза перелопачивают для охлаждения.

Вызревший суперфосфат смешивают с сухим молотым изве­стняком для нейтрализации, отсеивают от крупных частиц на грохоте ***15***и измельчают в валковой дробилке ***16.***Затем в ба­рабанном грануляторе ***23***порошкообразный суперфосфат сме­шивают с ретуром, увлажняют до 13—17%-ной влажности и при вращении барабана окатывают в гранулы округлой формы. Для увеличения прочности гранул процесс грануляции можно проводить в присутствии пара при температуре 60—75 °С.

Влажные гранулы сушат в прямоточной барабанной сушил­ке ***25.***Температура топочных газов на входе 600—650 °С, на выходе ПО—120 °С. Высушенный продукт классифицируют на виброгрохоте ***19****.* Фракция с размером гранул 1—4 мм является товарным продуктом. Его охлаждают в аппарате КС *21* и по­дают на затаривание. Мелкую фракцию направляют на грану­ляцию, а крупную измельчают в дробилке ***26***и возвращают элеватором ***22***на грохот.

1. ***Производство кальцинированной соды.***

**ТЕХНОЛОГИЯ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ.**

**ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ.**

К важнейшим видам продукции основной химической про­мышленности наряду с минеральными кислотами и удобрения­ми относятся содовые продукты — кальцинированная сода, кау­стическая сода и бикарбонат натрия.

***Кальцинированная сода*** широко применяется во многих от­раслях промышленности, а также для бытовых нужд. До 25% кальцинированной соды применяется в химической промышлен­ности для получения бикарбоната натрия, каустической соды и других солей натрия, стекла, в анилинокрасочном и лакокрасоч­ном производствах. Основными потребителями кальцинирован­ной соды являются цветная и черная металлургия, нефтяная, пищевая, целлюлознобумажная, текстильная и другие отрасли промышленности.

***Кальцинированная сода*** — Ка2С03 — представляет собой белый кристаллический порошок с температурой плавления 852 °С, плотностью 2533 кг/м3. Насыпная плотность кальциниро­ванной соды составляет от 500 до 700 кг/м3. Выпускается также специальный сорт соды — так называемая «тяжелая» сода. На­сыпная плотность «тяжелой» соды — от 800 до 1000 кг/м3. Каль­цинированная сода — гигроскопичная соль. Она хорошо раство­ряется в воде с выделением тепла. При нагревании раствора выше 32,5 °С растворимость соды снижается.

Качество кальцинированной технической соды из нефелинового сырья определяется требованием ГОСТ 10680—70.

***Методы получения соды.*** Кальцинированную соду получают тремя способами: *аммиачным, из природной соды и комплекс­ной переработкой нефелинов*. В нашей стране аммиачный способ яв­ляется основным. Процесс переработки нефелинов с получением глинозема, содовых продуктов (соды и поташа) и цемента на основе апатито-нефелинового месторождения Кольского полуострова, а также нефелиновых руд Сибири постепенно приобре­тает большое значение. В отдельных зарубежных странах каль­цинированную соду получают из природной соды.

В общем объеме производства доля синтетической соды, по­лучаемой аммиачным способом, составляет 84%. а из нефели­на—16%. Мощности по выпуску аммиачной соды используются на 95—100%, а нефелиновой соды — на 85—95%.

**ПРОИЗВОДСТВО СОДЫ АММИАЧНЫМ СПОСОБОМ**

***Сырье.***

Основным сырьем для производства ***кальцинированной соды*** являются мел или известняк и раствор поваренной соли. Кроме того, применяют еще ряд вспомогательных материалов — ам­миак, воду, пар и электроэнергию.

***Карбонатное сырье.*** Для получения оксида углерода (IV) и извести на содовых заводах применяют известняк или мел, на­зываемые, карбонатным сырьем. От качества карбонатного сырья в значительной мере зависит нормальная работа содово­го завода. Применение известняка более желательно, чем при­менение мела. При увеличении влажности мела возрастает рас­ход топлива на его обжиг и, следовательно, расход воздуха на сжигание топлива. С увеличением расхода воздуха снижается концентрация СО2 в печном газе. Кроме того, прочность мела ниже, чем известняка. Содержание СаС03 в известняке в соответствии с ОСТ 21-27—76 в пересчете на сухой продукт должно быть не менее 92%. Расход карбонатного сырья (100% СаСО3) на 1 т соды составляет 1,1—1,25 т. Содовые заводы обычно на­ходятся вблизи месторождений карбонатного сырья.

***Поваренная соль*** широко распространена в природе как в твердом виде, так и в виде растворов. В производстве соды ам­миачным способом применяют не твердую соль, а рассол, стои­мость добычи которого путем выщелачивания соли во много раз ниже стоимости добычи твердой соли. На содовых заводах к рассолу предъявляются следующие требования: он должен быть насыщенным или близким к насыщению. Максимальная кон­центрация ЫаС1 в воде при 15 °С равна 317 г/л.

В содовой промышленности концентрацию растворов приня­то выражать в так называемых нормальных делениях (н.д.). Одно нормальное деление соответствует содержанию 1/20 экв. вещества в 1 л раствора. На практике применяют рассол, со­держащий 305—310 г/л NаСl, что соответствует 104,3— 106,0 н. д. Увеличение концентрации NаСl благоприятно влияет на степень его использования, что ведет к уменьшению удель­ного расхода рассола, к снижению расхода аммиака, известня­ка, пара, воды, электроэнергии на 1 т соды.

На производство 1 т кальцинированной соды расходуется около 1,5 т поваренной соли.

***Аммиак*** в производстве соды находится в замкнутом цикле: после регенерации в отделении дистилляции он возвращается обратно в производство. Для восполнения неизбежных потерь в цикл вводят аммиачную воду, содержащую до 25% г NH3. Ам­миачная вода, поступающая с коксохимических заводов, содер­жит сульфид аммония, предохраняющий стальную аппаратуру и трубопроводы от коррозии. При использовании синтетической аммиачной воды в технологический процесс производства соды вместе с аммиачной водой вводят Nа2S.

***Общая схема производства.***

Сложный процесс производства соды можно разделить на несколько стадий (так называемые станции или отделения):

1) предварительная очистка рассола от солей кальция и магния;

2) абсорбция — насыщение рассола аммиаком и частично оксидом углерода (IV) с получением аммонизированного рас­сола;

3) карбонизация — насыщение аммонизированного рассола оксидом углерода (IV) с образованием бикарбоната натрия в виде суспензии;

4) фильтрование — отделение суспензии бикарбоната натрия от фильтровой жидкости;

5) дистилляция — регенерация аммиака и оксида углерода (IV) из фильтровой жидкости;

6) кальцинирование (кальцинация) — разложение бикарбо­ната натрия на карбонат натрия (кальцинированную соду), во­ду и оксид углерода (IV).

Кроме основных процессов, при производстве соды протекает ряд побочных процессов, не имеющих непосредственного отно­шения к получению соды. Аммиак регенерируют из хлорида аммония путем обработки раствора известковым молоком:

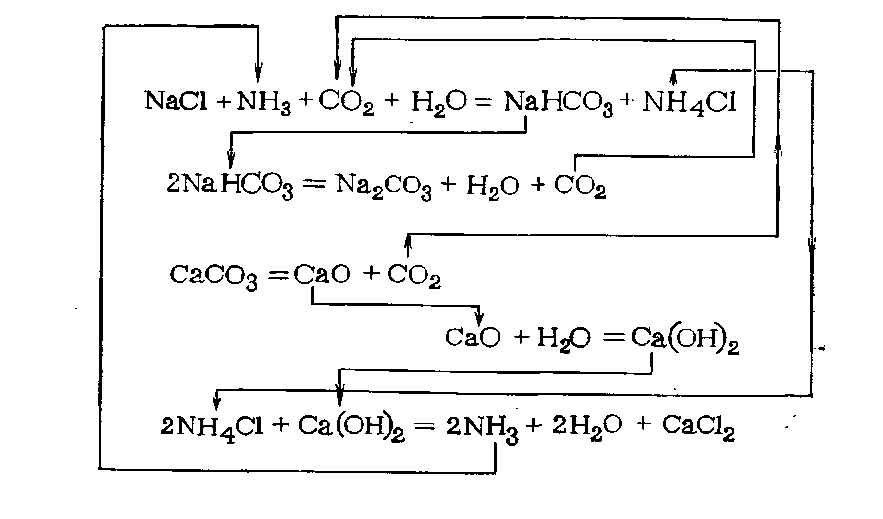
2NH4СL + Са(ОН)2 = 2NH3 + 2Н20 + СаСl2

В отделении дистилляции образующийся аммиак отгоняют из раствора водяным паром и направляют в отделение абсорбции. Раствор хлорида кальция является отходом производства.

Для получения известкового молока необходима известь СаО, которую на содовых заводах получают путем обжига карбонат­ного сырья (мела или известняка) в известково-обжигательных печах при температуре 1100—1200 **°**С.Образующийся при обжи­ге оксид углерода (IV) используют в процессе карбонизации, а известь СаО гасят избытком воды с получением известкового молока:

СаО + Н20 = Са(ОН)2

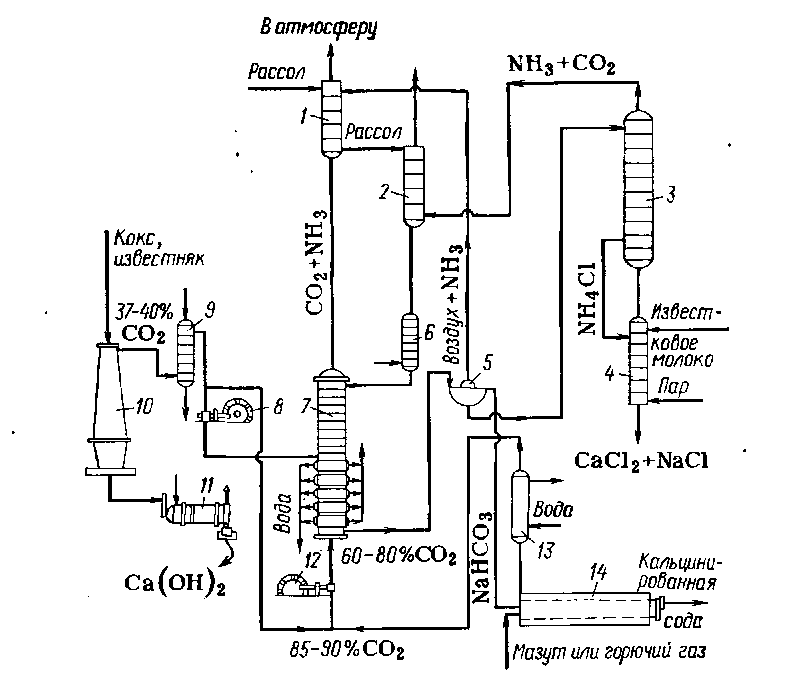
Таким образом, получение соды аммиачным способом можно изобразить в виде схемы, показывающей взаимную связь меж­ду отдельными стадиями процесса:



*На рис. 1 показана общая технологическая схема произ­водства кальцинированной соды по аммиачному способу.*

Водный раствор поваренной соли, содержащий 305—310 г/л, предварительно очищенный от солей кальция и магния, самотеком поступает в промыватель ***1,***где поглощает оксид углеро­да (IV) из газов, выходящих из карбонизационной колонны ***7****,* и аммиак из газов, поступающих с вакуум-фильтров ***5.***После поглощения С02 и NH3 отходящие газы удаляются в атмосферу.

Из промывателя газов ***1***рассол поступает в абсорбер ***2***для поглощения аммиака и оксида углерода (IV), содержащихся в газах дистилляционной колонны ***3.***Непоглощенные газы из аб­сорбера ***2***направляют вакуум-насосом в промыватель ***1***. Аммо­низированный рассол, предварительно охлажденный в холо­дильнике ***6,***непрерывно поступает в карбонизационную колонну **7**, заполняя ее почти доверху. Сюда же поступает газ, предва­рительно промытый и очищенный, из известково-обжигательных печей ***10***(37—40% С02) и смешанный газ (смесь газа извест­ково-обжигательных печей и газа содовых печей). В смешанном газе содержится 60—80% С02 — при двух вводах газа в карбо­низационную колонну — и около 50% С02 —при одном вводе. Газы подают в колонну **7** с помощью компрессоров ***8*** и ***12****.*



***Рис. 1. Технологическая схема получения кальцинированной соды аммиач­ным способом:***

*1-промыватель газов; 2-абсорбер; 3-дистнлляциоиная ;4-смеситель; 5 - вакуум-фильтр; 6 - холодильник аммонизированного рассола 7 - карбонизационная колонна; 8, 12 - компрессоры; 9 - холодильник-газоочистатель; 10 -известково-обжигательная печь; 11- аппарат для гашения извести; 13 - холодильник-промыватель, 14 — содовая печь.*

В карбонизационной колонне ***7*** протекает основная реакция образования бикарбоната натрия. Суспензию кристаллического бикарбоната натрия в растворе хлорида аммония и непрореагировавшего хлорида натрия направляют в вакуум-фильтр ***5***для выделения бикарбоната натрия. Маточную жидкость, содержа­щую углеаммонийные соли и хлорид аммония (фильтрат) пода­ют из вакуум-фильтров в дистилляционную колонну ***3,***где осу­ществляется регенерация аммиака из раствора, содержащего хлорид и карбонат аммония. При нагревании раствора до 70— 80 °С карбонат аммония разлагается; разложение хлорида ам­мония проводят в дистиллере-смесителе ***4,***куда он поступает из колонны ***3****.* Сюда же подают известковое молоко, полученное гашением извести в аппарате ***11.*** Регенерированные аммиак и оксид углерода (IV) отгоняют из раствора паром, подаваемым в нижнюю часть аппарата ***4,***и они поступают в абсорбер ***2***на поглощение рассолом.

После отгонки аммиака полученный раствор содержит в ос­новном хлорид кальция и не вступивший в реакцию хлорид натрия. Этот раствор, называемый дистиллерной жидкостью, является отходом производства.

Осадок NаНСО3 промывают на вакуум-фильтре ***5***и подают во вращающуюся содовую печь ***14***на кальцинирование, в ре­зультате чего образуется сода, пары воды и оксид углерода (IV). Кальцинированная сода из печи ***14***поступает на склад и далее на упаковку.

**ПРОИЗВОДСТВО КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ ИЗ НЕФЕЛИНА.**

В настоящее время в нашей стране большое значение для произ­водства соды получили руды, содержащие нефелин формулы ЗNа20•К2О • 4Аl20з • 9SiO2. При комплексной переработке нефели­на на глинозем и цемент получают раствор, содержащий Nа2С03 и К2СО3, используемый для получения соды и поташа.

Нефелин часто встречается в природе. Крупнейшие его за­лежи находятся в Хибинах (Кольский полуостров) в виде апатито-нефелиновой породы. При переработке этих пород полу­чают апатитовый и нефелиновый концентраты; в последнем содержится около 30% Аl203 и 20% (Nа20 + К20). СоотношениеNa20 : К2О в нефелиновом концентрате примерно 2:1.

Нефелиновые сиениты, месторождения которых имеются в Сибири, отличаются повышенным содержанием SiO2 и меньшим содержанием Аl203 и щелочных оксидов. Залежи нефелиновых руд имеются также на Урале, в Средней Азии, Казахстане, Ке­меровской области, на Украине, в Армении. В настоящее время на нескольких заводах освоен эффективный способ комплекс­ной переработки нефелинов и нефелиновых апатитов с одновре­менным получением глинозема, цемента, соды и поташа.

Технологический процесс переработки содопоташных рас­творов, полученных при комплексной переработке нефелинового сырья, состоит из *следующих стадий:*

**1. *Нейтрализация карбонатных растворов.***

Карбонатные растворы независимо от перерабатываемого сырья содержат щелочной металл в виде бикарбонатов NaНС03 и КНС03. Для предотвращения коррозии аппаратуры эти соли переводят в карбонаты путем обработки раствора щелочами:

NaНС03 + NaОН = Na2СО3 + Н20

КНСО3 + КОН = К2С03 + Н20

Последующая переработка карбонатных щелоков основана на политермическом разделении содержащихся в них солей с промежуточным их охлаждением.

***2. Предварительное выпаривание раствора и растворение в кем двойной соли.***При предварительном выпаривании раствора удаляют лишнюю воду без выделения твердой фазы. Упаренный раствор плотностью 1360 кг/м3 направляют на растворе­ние двойной соли К2С03 • Nа2С03.

***3. Первая стадия выделения соды***заключается в дальней­шем упаривании раствора при 93—97°С и снижении давления до 0,06—0,07 МПа. На этой стадии процесса наиболее экономич­но применять выпарные аппараты с принудительной циркуля­цией суспензии. Выделение соды — 1 проводят в таком режиме, при котором она кристаллизуется в виде моногидрата Nа2С03× Н20. Содержание влаги в осадке моногидратной соды 16— 20%. Осадок сушат в аэрофонтаяной сушилке.

***4. Выделение сульфата калия***осуществляют путем охлаж­дения маточного раствора от первой стадии выделения соды или смеси маточных растворов первой и второй стадий выделения соды. Для получения сульфата калия хорошего качества в смешанный раствор добавляют воду в количестве, необходимом для снижения щелочности раствора. Температура охлаждения обычно составляет около 30—35 °С.

***5. Вторая стадия выделения соды***заключается в упаривании маточного раствора сульфата калия в «безводном» режиме. При этом сода кристаллизуется в виде Nа2С03. Влажность осадка соды после центрифуг 3—4%. Осадок сушат в барабанных или аэрофонтанных сушилках. Продукционная сода содержит 4— 5% поташа и до 1,0% сульфата калия. Насыпная плотность 1200—1300 кг/м3.

**6. *Выделение двойной соли.***Маточный раствор после второй стадии выделения соды содержит 10—12% Na2С03 и 33—35% К2СО3. Его нельзя непосредственно переработать на поташ, так как при упаривании в твердую фазу будет выделяться вначале сода, содержащая до 10% К2С03, а затем двойная соль Na2СО3•К2СО3. Поэтому перед получением поташа при упари­вании выделяют двойную соль, возвращаемую в процесс перед первой стадией выделения соды.

В результате комплексной переработки нефелиновых руд на 1 масс, часть глинозема получают примерно 1 масс, часть сум­мы соды и поташа и 8—9 масс, частей цемента. Выделяемая сода менее чистая, чем аммиачная, и содержит некоторое коли­чество поташа и сульфата калия.

1. ***Экологические проблемы химической промышленности.***

**Виды вредных воздействий химических производств на биосферу.**

Химические производства являются одним из основных источ­ников загрязнения биосферы. Неуклонный рост выработки раз­личных химических веществ сопровождается, как правило, со­ответствующим увеличением количества вредных отходов. В результате в ряде центров химической и нефтехимической про­мышленности наблюдается катастрофическое загрязнение водо­емов, почвы, атмосферы.

Наиболее существенными источниками загрязнения окру­жающей среды являются *отходы,* образующиеся при химико-технологических процессах. К ним относятся: продукты побоч­ных реакций, не находящие применения; продукты неполного и чрезмерно глубокого превращения и полимеризации, а также фильтры; промышленные воды и воды из абсорбционных уста­новок очистки отходящих газов; отработанный воздух окисли­тельных процессов; газы, не вступившие в реакцию (хлор, ам­миак и др.) и т. д.

Окружающую среду загрязняют *вспомогательные ве­щества и материалы,* применяемые в химико-техноло­гических процессах: отработанные катализаторы; адсорбенты, абсорбенты и растворители; осушающие агенты; воздух после регенерации катализатора и пневмотранспорта продуктов; газы, отсасываемые из аппаратов при создании разрежения; тара и фильтровальные материалы, непригодные для повторного ис­пользования и т. д.

Кроме того, в химических производствах источниками за­грязнения окружающей среды являются *механические потери сырья, промежуточных и готовых про­дуктов* вследствие негерметичности оборудования и коммуни­кации.

Вредным воздействием обладают *сточные воды хими­ческих производств.* Основные химические производства потребляют большое количество воды: на производство 1 т сер­ной кислоты расходуется 70 м3 воды, 1 т кальцинированной соды - 115 м3, 1т аммиака - 800 м3, 1т акрилонитрила -1960 м3, 1 т ацетилена - 2800 м3. Непрерывное совершенствова­ние технологии позволяет значительно сократить удельный рас­ход воды. На старых нефтеперерабатывающих заводах расход воды составлял 7-8 м3 на 1 т нефти, а на современных он достиг всего 0,12-0,24 м3/т.

Сточные воды химических производств содержат значитель­ное количество минеральных и органических примесей. В на­стоящее время в промышленности используют различные эф­фективные методы очистки сточных вод. Однако следует иметь в виду, что очистка сточных вод не предотвращает загрязнения водоемов, так как при сбросе даже очищенных вод требуется многократно разбавлять их свежей водой. В противном случае естественные водоемы будут заполняться водами, обедненными кислородом и непригодными для жизни рыб. Необходимая кратность разбавления очищенных сточных вод составляет для нефтеперерабатывающей промышленности до 60 раз, целлюлоз­но-бумажной - 20-40, для производства синтетического волок­на- 10-15, синтетического каучука - до 2000, для минеральных удобрений и азотной промышленности - 10 раз.

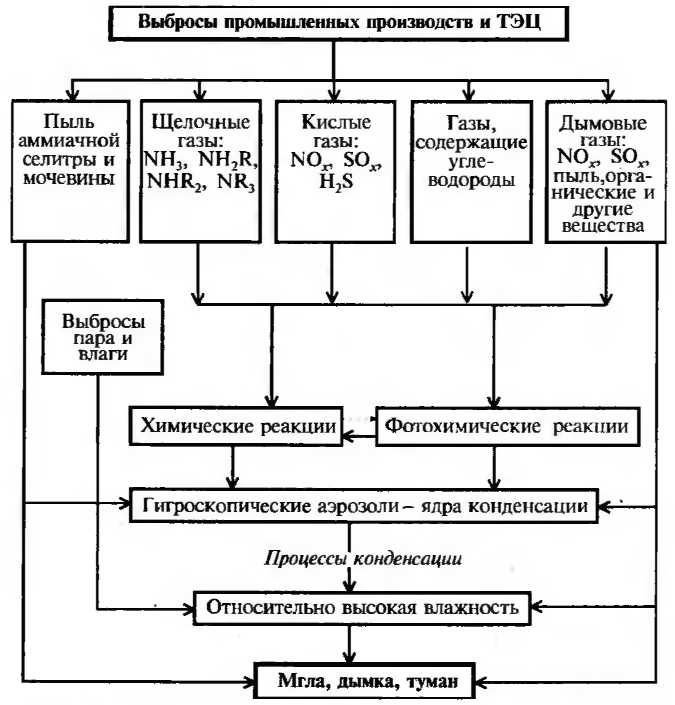
Последнее обстоятельство осложняется нарастающим дефи­цитом природных ресурсов пресной воды. Отсюда одним из основных направлений в снижении воздействия химических производств на окружающую среду является перевод предприя­тий на замкнутое водоснабжение, когда очищенные сточные воды используются для технических целей на этом же или дру­гом предприятии промышленного региона.

Негативное воздействие загрязнителей на биосферу следует рассматривать прежде всего с точки зрения охраны здоровья и благосостояния человека, а затем - защиты экологической це­лостности природы. Под термином "воздействие на окружаю­щую среду" необходимо понимать все те негативные послед­ствия, которые вызывают промышленные выбросы при контакте с человеком, животными и физической средой (воздухом, во­дой, почвой, неодушевленными предметами), включая есте­ственно-исторические, эстетические и психологические измене­ния в природе.

Для правильного и полного понимания воздействия отходов на биосферу необходимо знать механизм превращения соедине­ний, первоначально содержащихся в отходах, механизм мигра­ции вредных и токсичных соединений из мест складирования отходов в окружающую среду и пути попадания этих загрязни­телей непосредственно в организм человека и животных.

Многие газообразные химические соединения, попадая в ат­мосферу, превращаются под действием водяных паров, кислоро­да и солнечной радиации в другие, более токсичные вещества и находятся в атмосфере в определенном равновесии с ее компо­нентами. Воздействие любого загрязнителя непосредственно зависит от его химических и физических свойств.

Оксиды азота в атмосфере не только присутствуют в виде N0 и N02, но и превращаются в азотную кислоту, нитраты и орга­нические нитросоединения, которые абсорбируются капельками воды, образуя аэрозольные агломераты. Наличие в атмосфере других газообразных соединений, например SО2, приводит к еще более сложному механизму взаимодействия компонентов окружающей среды. Как известно, в воздушной среде присут­ствуют также и углеводороды, которые, вступая во взаимодей­ствие с НNO3, НСl, О2, Н2СО3, СО2, образуют ряд вредных и токсичных соединений, т. е. наблюдается явление синергизма -усиления токсичного действия того или иного первоначального загрязнителя. Поэтому, рассматривая воздействие промышлен­ных выбросов на организм человека и живую природу, необхо­димо учитывать весь сложный комплекс превращений отдель­ных компонентов отходов в окружающей среде в токсичные и вредные химические соединения. На рис. 1 представлены сложные процессы загрязнения атмосферного воздуха в районах нефтехимических комплексов, включающие физические, хими­ческие и фотохимические превращения компонентов выбросов.



*Рис.* 1. *Схема образования тумана в районе нефтехимического комплекса*

Для определения степени токсичности того или иного хими­ческого отхода используют общие критерии оценки:

токсичность по отношению к человеку, т. е. эффект непо­средственного воздействия на здоровье людей;

токсичность по отношению к животным (домашним и ди­ким);

свойства продуктов разложения (токсичность, устойчивость, биоаккумулятивность); синергетический эффект.

*Химические отходы по своему воздействию на окружающую среду подразделяются на* особо токсичные, токсичные и не­токсичные (безвредные).

К *особо токсичным* относятся отходы, содержащие ртуть, свинец, кадмий, олово, мышьяк, таллий, бериллий, хром, сурь­му, цианиды, фосфорорганические вещества, асбест, хлориро­ванные растворители, фторхлоруглероды, полихлориды дифенилов, полициклические и ароматические углеводороды, пестици­ды, а также радиоактивные отходы.

К *токсичным* веществам относятся соединения серы (S0X), азота (N0X) и оксид углерода (СО), выбрасываемые в атмосферу в количествах, значительно превышающих предельно допусти­мые концентрации.

Отходы, относящиеся к категории нетоксичных (фосфогипс, галлитовые отходы, шлаки производства фосфора, отходы про­изводства кальцинированной соды и др.) требуют огромных земельных участков для их складирования. Отрицательное воз­действие на природу, вызываемое этими отходами, состоит в выщелачивании из нихNaСl, фтористых и других вредных сое­динений и проникновении последних в поверхностные и грун­товые воды.

Воздействие химических соединений, содержащихся в отхо­дах, на человека и живую природу происходит как прямым, так и косвенным путем. Прямой путь - попадание вредных соеди­нений в организм человека с воздухом и питьевой водой; кос­венный путь - например, биологический. Вначале загрязнители попадают в растения, поедаемые животными, а затем с пищей -в организм человека. При этом с первоначальными соедине­ниями происходят химико-биологические превращения, приво­дящие к образованию новых, более или менее опасных для ор­ганизма веществ.

Особую опасность представляют соединения, способные к аккумулированию в пищевых цепях (или цепях питания - ряде организмов, связанных друг с другом соотношением пища -потребитель). Аккумулироваться соединения могут в любом месте пищевой цепи, начиная с планктона и кончая организмом человека (например, ртуть, ДДТ), а также передаваться по цепи.

*По характеру воздействия на биосферу выбросы химических производств можно разделить на* организованные *и* неорганизо­ванные.

К организованным относятся выбросы, которые отводятся в атмосферу, водоемы и в почву с помощью специальных соору­жений. Такими сооружениями могут быть системы очистки во­ды, дымовые трубы, заводские факелы, печи сжигания шламов площадки, илонакопители и т. д. Неорганизованными считают­ся выбросы, которые невозможно объединить и отвести в ту или иную среду. Таковыми могут быть утечки через неплотности в аппаратах, трубопроводах и арматуре, испарение с поверхности сточной жидкости в системах канализации и очистки сточных вод, испарение продуктов из резервуаров и хранилищ, разлив и залповые выбросы продуктов в атмосферу при продувках и пропаривании аппаратов перед проведением ремонтных работ и др.

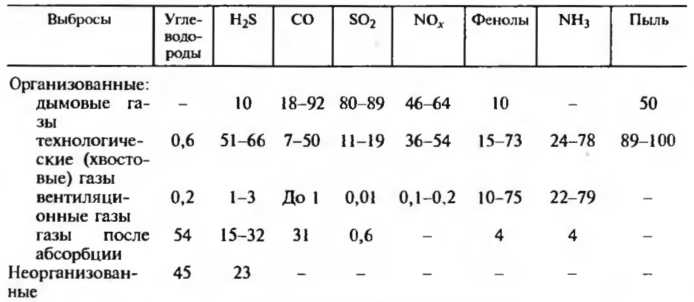
Организованные выбросы обычно характеризуются высокой концентрацией токсичных компонентов. На современных хими­ческих и нефтехимических предприятиях общее число органи­зованных источников выбросов достигает 2000-4000, на каждый из них оформляется специальный паспорт и ведется контроль за ПДВ для данной местности.

Неорганизованные выбросы можно контролировать только по предельно допустимым концентрациям, периодически или систематически определяемым в различных пунктах заводской территории и санитарно-защитной зоны.

Характеристика различных вредных выбросов, имеющих мес­то на нефтехимических комбинатах, приведена в табл. 1.

Выбросы также различаются по объему, температуре, составу и соотношению в них отдельных ингредиентов, по агрегатному состоянию, классу опасности, концентрации, стабильности в окружающей среде. От агрегатного состояния зависят стабиль­ность и характер распространения вредных ингредиентов в ат­мосфере, а также способы их улавливания и очистки.

*Таблица* 1*. Распределение [% (об.)] вредных веществ в выбросах нефтехимиче­ских*



1. ***Классификация ХТП (химико-технологических процессов).***

Собственно совокупность операций и процессов переработки сырья и материалов в продукты называют технологическим процессом.

*Химико-технологический процесс* - последовательность процес­сов целенаправленной переработки исходных веществ в продукт - химических и физико-химических процессов и их сочетаний.

Поясним на примере синтеза аммиака из азота и водорода. Аммиак образуется в результате протекания химической реак­ции N2 + ЗН2 = 2NH3. Превращение осуществляют при темпе­ратуре 700 - 850 К и давлении 30 МПа. Из-за обратимости реакции исходная азотоводородная смесь превращается не полностью. Необходима физико-химическая стадия - конденса­ция - для выделения образовавшегося аммиака. Непрореагировавшие N2 и Н2 возвращают в реактор. Для повышения давле­ния, а также для циркуляции газов необходимо их сжатие, яв­ляющееся механическим процессом. Нагрев и охлаждение пото­ков, осуществляемые при этом, - теплообменные процессы. *Совокупность указанных операций в их последовательности, реализующих получение аммиака из водорода и азота, есть хи­мико-технологический процесс синтеза аммиака.*

Чтобы получить азот и водород, надо сначала получить водо­род из природного газа и воды, а азот выделить из воздуха. Со­вокупность процессов и операций, осуществляемых для превра­щения природного газа, воды и воздуха в аммиак, - химико-технологический процесс производства аммиака из природных материалов. Как часть он включает в себя и химико-технологический процесс синтеза аммиака. В совокупном химико-технологическом процессе выделяются следующие ***виды отдельных процессов и операций***, классифи­цированных по их основному назначению, и соответствующие аппараты или машины, в которых они осуществляются.

***Механические и гидромеханические процес­сы*** - перемещение материалов, изменение их формы и разме­ров, сжатие и расширение, смешение и разделение потоков. Все они протекают без изменения химического и фазового состава обрабатываемого материала. Для проведения этих процессов предназначены транспортеры, питатели, дробилки, диспергаторы, формователи, компрессоры, насосы, смесители, фильтры.

***Теплообменные процессы -*** нагрев, охлаждение, из­менение фазового состояния. Химический и фазовый состав в них не меняется. Они протекают в теплообменниках, кипятиль­никах, конденсаторах, плавилках, сублиматорах.

***Массообменные процессы*** - межфазный обмен, в результате которого меняется компонентный состав контакти­рующих фаз без коренного изменения химического состава, т. е. химических превращений. К ним относятся растворение, кри­сталлизация, сушка, дистилляция, ректификация, абсорбция, экстракция, десорбция, осуществляемые в соответствующих аппаратах - сушилках, дистилляторах, ректификаторах, абсорбе­рах, экстракторах, десорберах.

***Химические процессы*** - коренное изменение хими­ческого состава в химических реакторах.

Кроме указанных основных процессов совокупного химико-технологического процесса в химическом производстве осу­ществляются также:

***энергетические процессы -*** взаимное преобразова­ние различных видов энергии (тепловой, механической, элек­трической) в турбинах, генераторах, моторах.

***процессы управления*** - получение и передача ин­формации о состоянии потоков и веществ, изменение их со­стояния. К устройствам управления относятся датчики, сиг­нальные и информационные системы, клапаны, задвижки, вен­тили, системы автоматического регулирования и т. д.

Часто в каком-либо процессе имеют место одновременно два явления и более. В таких случаях процесс следует классифици­ровать по его основному назначению в общем технологическом процессе. Например, сжатие газа в компрессоре сопровождается его нагревом, но по основному назначению это процесс меха­нический. В детандере сжатый газ совершает механическую ра­боту, сильно при этом охлаждаясь. По назначению это процесс теплообменный, предназначенный для выработки холода.

Исследование и разработка отдельных процессов и их сово­купности - химико-технологического процесса - основная про­фессиональная область деятельности химика-технолога

1. ***Основные показатели ХТП технологические ( степень превращения, селективность, выход продукта, расходные коэффициенты ).***

***Расходный коэффициент*** показывает количество за­траченного сырья, материалов или энергии на производство единицы продукта. Его размерность очевидна: [кг сырья/т про­дукта], [м3 сырья/ кг продукта], [кВт-ч/кг продукта], [Гкал/т продукта] и т. д. Расходный коэффициент показывает количе­ственно затраты на производство продукта, но не отражает эф­фективности использования расходуемых компонентов.

***Выход продукта*** - отношение реально получаемого ко­личества продукта из использованного сырья к максимальному ко­личеству, которое теоретически можно получить из того же сырья.

Например, на получение 1 т НNО3 реально расходуется 290 -296 кг NНз. Если аммиак полностью превратить в азотную кис­лоту, его потребуется 270 кг. Выход продукта - 91-93%. Непол­нота выхода продукта зависит от неполноты превращения, по­терь, наличия примесей. ***Выход продукта*** – количество реально полученного целевого продукта, отнесенное к количеству этого продукта, которое получилось бы, если бы весь реагент перешел в этот продукт (к максимально возможному количеству получившегося продукта).

***Степень превращения*** – количество прореагировавшего [реагента](reagent.doc), отнесенное к его исходному количеству.

Для простейшей реакции 

,[[2]](#footnote-3)

Где:  - концентрация на входе в реактор или в начале периодического процесса,

- концентрация на выходе из реактора или текущий момент периодического процесса.

Для произвольной реакции, например,

,

в соответствии с определением расчетная формула такая же:

.

Если в реакции несколько реагентов, то степень превращения можно считать по каждому из них, например, для реакции





***Селективность*** – количество реально полученного целевого продукта, отнесенное к количеству этого продукта, которое получилось бы, если бы весь прореагировавший реагент перешел в этот продукт.

Или (через реагент): количество реагента, реально перешедшего в целевой продукт, отнесенное к количеству прореагировавшего реагента. Количество прореагировавшего реагента определяется разностью концентраций реагента в начале реакции и в текущий момент времени (на входе в реактор и на выходе из него),т.е. .

Для простейшей реакции  селективность , а имея в виду, что для этой реакции  , , т.к. в простейшей реакции нет побочных продуктов. Если превращение проходит с изменением количества веществ, например, , то в соответствии с определением стехиометрический коэффициент должен войти в расчетное выражение. В соответствии с первым определением воображаемое количество продукта, получившегося из прореагировавшего количества реагента, будет для этой реакции в два раза меньше, чем прореагировавшее количество реагента, т.е.  , и расчетная формула . В соответствии со вторым определением количество реагента, реально перешедшее в целевой продукт будет в два раза больше, чем образовалось этого продукта, т.е. , тогда расчетная формула . Естественно, что оба выражения одинаковы.

Для более сложной реакции расчетные формулы записываются точно так же в соответствии с определением, но в этом случае селективность уже не равна единице. Например, для реакции , .

1. ***Основные экономические показатели ХТП ( производительность, мощность, себестоимость).***

***Производительность (мощность) производ­ства*** - количество получаемого продукта или количество пере­рабатываемого сырья в единицу времени:

П = G/t,

Где: П - производительность; **G** - количество получаемого продукта или перера­батываемого сырья за время t.

Обычно производительность выражают в количестве продук­та за 1 ч или 1 сут, показывая максимальную возможность про­изводства в непрерывном режиме. Производительность за дли­тельный срок работы - один год - учитывает плановые останов­ки производства. Поэтому для химических производств для свя­зи часовой или суточной производительности с годовой прини­мают, что производство работает 8000 ч, или 330 сут, в году.

Значение П зависит, конечно, от конкретного производства. Крупнотоннажные производства выпускают десятки и сотни тысяч тонн продукта в год: серной кислоты - 360-500 тыс. т в год (1080 - 1500 т/сут), аммиака - до 450 тыс. т в год (1360 т/сут). Установки первичной переработки нефти потребляют до 2 млн. т сырья в год. В малотоннажных производствах (реактивы, редкие металлы, продукты тонкого органического синтеза) произво­дительность составляет килограммы и даже граммы продукта в час.

***Себестоимость продукции*** - суммарные затраты на получение единицы продукта. Себестоимость складывается из сле­дующих расходов: затрат на сырье, энергию, вспомогательные ма­териалы; единовременные, капитальные затраты, распределяемые равномерно на срок эксплуатации оборудования; затраты на оплату труда работников. Общая структура себестоимости С:

С = (ΣЦiGHi + кЗк + Зт)/Gп,

Где: Цi и GHi - цена и количество израсходованных сырья, энергии, материалов на производство продукта в количестве Gп; Зк - капитальные затраты; к - ко­эффициент окупаемости капитальных затрат (их доля, отнесенная на время производства количества продукта Gп; в среднем для химических произ­водств к = 0,15 в расчете на годовую производительность Gп); Зт - оплата труда.

Себестоимость имеет денежное выражение.

1. ***Основные эксплуатационные показатели ХТП ( надежность, безопасность).***

***Эксплуатационные показатели*** характеризуют изменения, воз­никающие в химико-технологическом процессе и производстве во время их эксплуатации при появлении отклонений от регла­ментированных условий и состояний. Влияние отклонений на показатели процесса, возможность управления процессом опре­деляются эксплуатационными показателями.

***Надежность*** характеризуют средним временем безава­рийной работы либо числом аварийных остановов оборудования или производства в целом за определенный отрезок времени. Этот показатель зависит от качества используемого оборудова­ния и правильности его эксплуатации.

***Безопасность функционирования*** - вероятность нарушений, приводящих к нанесению вреда или ущерба обслу­живающему персоналу, оборудованию, а также окружающей среде, населению.

***Чувствительность*** к нарушениям режима и изменению условий эксплуатации; определяется отношением изменения показателей процесса к этим отклонениям.

***Управляемость и регулируемость*** характеризуют возможность поддерживать показатели процесса в допустимых пределах, определяют величину допустимых изменений условий процесса, управляющие параметры и их взаимовлияние (сложность управления).

1. ***Основные социальные показатели ХТП (экологическая чистота, степень автоматизации).***

***Социальные показатели*** определяют комфортность работы на данном производстве и его влияние на окружающую среду.

***Безвредность обслуживания*** следует из сопоставле­ния санитарно-гигиенических условий для обслуживающего персонала с соответствующими нормами по загазованности, запыленности, уровню шума и др.

***Степень автоматизации и механизации*** опреде­ляет долю ручного и тяжелого труда в эксплуатации производства.

***Экологическая безопасность*** - степень воздействия производства на окружающую среду и экологическую обстанов­ку в регионе.

Перечень основных показателей химического производства свидетельствует о том, насколько высоки требования к качеству его разработки, проектирования, создания и эксплуатации. Не­редко одновременное достижение наилучших результатов по каждому из этих требований вступает в противоречие друг с другом. Необходимы компромиссные решения. Поэтому инже­нер-технолог должен обладать не только обширными, разносто­ронними знаниями, но и высокой культурой.

1. ***Закон сохранения вещества, как основа материальных расчетов.***

**Закон сохранения массы и энергии. *Масса веществ, вступающих в реакцию равна массе веществ, образующихся в результате реакции.***

Взаимосвязь массы и энергии выражается уравнением Энштейна:

http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1351.gif

где Е – энергия; m – масса; с – скорость света в вакууме. Закон сохранения массы дает материальную основу для составления уравнений химических реакций и проведения расчетов по ним.

**Закон постоянства состава. *Состав соединений молекулярной структуры, т. е. состоящих из молекул, является постоянным независимо от способа получения. Состав же соединений с немолекулярной структурой (с атомной, ионной и металлической решеткой) не является постоянным и зависит от условий получения.***

**Стехиометрия.** *Стехиометрия –* раздел химии, в котором рассматриваются массовые и объемные отношения между реагирующими веществами. *Стехиометрические количества* – количества веществ, которые соответствуют уравнению реакции или формуле. *Стехиометрические расчеты* – расчеты по химическим формулам или уравнениям, а также вывод формул веществ и уравнений реакций.

**Химические превращения.** Наличие химических формул для всех веществ позволяет изображать *химические реакции* посредством *химических уравнений.* Наиболее характерными *признаками химической реакции* являются следующие внешние изменения реакционной среды: 1) выделение газа; 2) образование осадка; 3) изменение окраски; 4) выделение или поглощение теплоты.

1. ***Закон сохранения энергии, как основа тепловых расчетов.***

**Тепловые эффекты химических реакций.** Химическая реакция заключается в разрыве одних и образовании других связей, поэтому она сопровождается выделением или поглощением энергии в виде теплоты, света, работы расширения образовавшихся газов.

По признаку выделения или поглощения теплоты реакции делятся на *экзотермические* и *эндотермические*.

***Количество теплоты, которое выделяется или поглощается в результате реакций между определенными******количествами реагентов, называют тепловым эффектом химической реакции*** и обычно обозначают символом Q.

Наряду с тепловым эффектом термохимические процессы очень часто характеризуют разностью *энтальпий D* H продуктов реакции и исходных веществ.

***Энтальпия Н — это определенное свойство вещества, оно является мерой энергии, накапливаемой веществом при его образовании.***

Процессы, протекающие при постоянном давлении, встречаются гораздо чаще, чем те, которые протекают при постоянном объеме, так как большинство из них проводится в открытых сосудах. Доказано, что в химических процессах, протекающих при постоянном давлении, выделившееся (или поглощенное) тепло есть мера уменьшения (или соответственно увеличения) энтальпии реакции D H.

***При экзотермических реакциях****,* когда тепло выделяется, D ***Н отрицательно. При эндотермических******реакциях*** (тепло поглощается) и *D* ***H положительно.***

**Термохимические уравнения.** На первых этапах изучения химии вы часто пользовались равным по абсолютной величине и противоположным по знаку обозначением, например:

http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1352.gif

где *Q —* количество выделенной теплоты. Если использовать энтальпию (характеристику энергосодержания системы), то это уравнение следует записать иначе:

http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1353.gifhttp://chemistry.narod.ru/himiya/Image7.gif

В справочных таблицах обычно приводят не значения величины Q*,* а значения величины D H, измеренные при определенных условиях (чаще всего при 298 К);их обозначают D H0.

**Теплота образования химических соединений. *Теплотой образования соединения называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании одного моля химического соединения из простых веществ при стандартных******условиях***(р = 105 Па, T = 298 К). Она измеряется в кДж/моль. Согласно этому определению, *теплота образования простого вещества при стандартных условиях равна О.*

Изменение энтальпии D Н зависит от давления и температуры. Поэтому для того, чтобы облегчить сравнение термохимических данных для различных реакций, были приняты определенные стандартные состояния (условия).

При написании термохимических уравнений твердое вещество, жидкость и газ обязательно обозначаются символами (тв), (ж) и (г) соответственно, поскольку изменение энтальпии зависит от агрегатного состояния реагирующих веществ и продуктов реакции. *Стандартное состояние****: для газа*** *— состояние чистого газа при* 105 Па; ***для жидкости*** *— состояние чистой жидкости при* 105 Па**; *для твердого вещества*** *— наиболее устойчивое при давлении* 105 Па *кристаллическое состояние,* например графит у углерода, ромбическая сера у серы и т. п. *Стандартное состояние всегда относится к* 298 К. Так, например, термохимическое уравнение образования воды из водорода и кислорода записывается следующим образом:

http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1354.gif

Значение 286 кДж является теплотой образования воды в стандартных условиях и означает, что при образовании 1 моля воды выделяется 286 кДж теплоты:

http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1355.gif

Отметим, что значение теплоты образования газообразной воды уже будет иным:

http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1356.gif

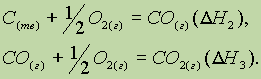
**Закон Гесса и его следствия.** Важнейшим законом, на котором основано большинство термохимических расчетов, является ***закон Гесса*** (его называют также законом суммы тепловых эффектов).

***Тепловой эффект химической реакции зависит от состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от промежуточных стадий реакций.***

*Пример:* Тепловой эффект реакции окисления углерода в оксид углерода (IV) не зависит от того, проводится ли это окисление непосредственно:

http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1357.gif

или через промежуточную стадию образования оксида углерода (II):



Из закона Гесса следует, что если известны общий тепловой эффект реакции и тепловой эффект одной из двух ее промежуточных стадий, то можно вычислить тепловой эффект(х) второй промежуточной стадии, т. е. еслиhttp://chemistry.narod.ru/himiya/Image7.gifhttp://chemistry.narod.ru/himiya/Image1359.gifто http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1360.gif

Это положение очень важно, так как позволяет рассчитывать тепловые эффекты для реакций, не поддающихся непосредственному экспериментальному изучению.

Если теплота образования какого-либо вещества из простых веществ не измерена экспериментально, то для расчета можно воспользоваться значениями D Н ряда других соединений; комбинируя эти значения, можно получить D Нобр искомого соединения.

Особенно удобно проводить такие расчеты, используя ***следствия***, непосредственно вытекающие из ***закона Гесса:***

***Тепловой эффект химической реакции равен разности суммы теплот образования продуктов реакции* *и* *суммы теплот образования исходных веществ*** (суммирование проводится с учетом числа молей веществ, участвующих в реакции, т. е. стехиометрических коэффициентов в уравнении протекающей реакции):

http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1361.gif

Здесь Qi, Qj — теплоты образования продуктов реакции и исходных веществ соответственно; ni, и nj — стехиометрические коэффициенты в правой и левой частях термохимического уравнения соответственно.

Аналогичным образом можно записать:

http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1362.gif

где D н — изменение энтальпии соответствующей реакции,D Hi, D Hj— энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ соответственно.

***Химическая кинетика***трактует качественные и количественные изменения в ходе химического процесса, происходящие во времени. Обычно эту общую задачу подразделяют на две более конкретные:

1) ***выявление механизма реакции*** *—* установление элементарных стадий процесса и последовательности их протекания (качественные изменения);

2) ***количественное описание химической реакции*** *—* установление строгих соотношений, которые могли бы удовлетворительно предсказывать изменения количеств исходных реагентов и продуктов по мере протекания реакции.

Как правило, химическая реакция протекает в несколько промежуточных стадий, которые, складываясь, дают суммарную реакцию.

**Элементарная стадия реакции.** *Кинетическое* уравнение химической реакции (с *учетом механизма* реакции) может быть получено только в результате экспериментального изучения реакции и не может быть выведено из стехиометрического уравнения суммарной реакции. При обсуждении механизмов реакций принято различать реакции по их ***молекулярности****,* т. е. ***по числу молекул, участвующих в каждом элементарном акте взаимодействия***. По этому признаку различают реакции мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные.

*Мономолекулярными* называются реакции, в которых элементарный акт представляет собой химическое превращение одной молекулы, которое в общем виде можно описать уравнением

**А = В + С.**

*Бимолекулярные —* это такие реакции, элементарный акт в которых осуществляется при столкновении двух молекул

**А + В = С.**

В *тримолекулярных* реакциях элементарный акт осуществляется при одновременном столкновении трех молекул

**2А + В = С.**

Столкновение более чем трех молекул одновременно практически невероятно, поэтому реакции большей молекулярности на практике не обнаружены.

1. ***Закон действующих масс.***

**Скорость химической реакции.** Основным понятием в химической кинетике является, понятие о *скорости реакции:*

***Скорость химической реакции определяется количеством вещества, прореагировавшего в единицу времени в единице объема.***

Если при неизменных объеме и температуре концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась от с1 до с2 за промежуток времени от t1 до t2, то в соответствии с определением скорость реакции за данный промежуток времени равна:

http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1363.gif

Знак “-” в правой части уравнения появляется т. к. по мере протекания реакции (t2-t1 > 0) концентрация реагентов убывает, следовательно, c2-c1 *<* О, а так как скорость реакции всегда положительна, то перед дробью следует поставить знак “-”.

Обычно для реакций, протекающих в газах или растворах, концентрации реагентов выражают в моль/л, а *скорость реакции — в моль/(л× с).*

Скорость каждой химической реакции зависит как от природы реагирующих веществ, так и от условий, в которых реакция протекает. Важнейшими из этих условий являются: концентрация, температура и присутствие катализатора. Природа реагирующих веществ оказывает решающее влияние на скорость химической реакции. Так, например, водород с фтором реагирует очень энергично уже при комнатной температуре, тогда как с бромом значительно медленнее даже при нагревании.

**Зависимость скорости гомогенных реакций от концентрации (закон действующих масс).** Влияние концентрации реагирующих веществ может быть объяснено из представлений, согласно которым химическое взаимодействие является результатом столкновения частиц. *Увеличение числа частиц в заданном объеме приводит к более частым**их столкновениям, т. е. к увеличению скорости реакции.*

Количественно зависимость между скоростью реакции и молярными концентрациями реагирующих веществ описывается основным законом химической кинетики — ***законом действующих масс.***

***Скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.***

*Для мономолекулярной реакции* скорость реакции u определяется концентрацией молекул вещества А:

http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1364.gif

где **k** — коэффициент пропорциональности, который называется ***константой скорости*** реакции;[А] — молярная концентрация вещества А.

*В случае бимолекулярной реакции*, ее скорость определяется концентрацией молекул не только вещества А, но и вещества В:

*http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1365.gif*

*В случае тримолекулярной реакции,* скорость реакции выражается уравнением:

http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1366.gif

В общем случае, если в реакцию вступают одновременно *т* молекул вещества А и n молекул вещества В, т. е.

***тА + пВ* = С,**

уравнение скорости реакции имеет вид:

http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1367.gif

*Это уравнение есть математическое выражение закона действующих масс в общем виде.*

Чтобы понять ***физический смысл константы скорости реакции***, надо принять в написанных выше уравнениях, что [А] = 1 моль/л и [В] = 1 моль/л (либо приравнять единице их произведение), и тогда u = k*.* Отсюда ясно, что ***константа скорости k численно равна скорости реакции, когда концентрации реагирующих веществ (или их произведение в уравнениях скорости) равны единице.***

*Общее выражение**для скорости химической реакции**получено для данной, фиксированной температуры. В общем же случае, поскольку скорость реакции зависит от температуры, закон действующих масс записывается как*

*http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1368.gif*

*где u и k являются функциями температуры.*

1. ***Равновесный выход, зависимость его от константы равновесия.***

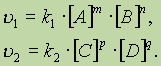
**Химическое равновесие.** В обратимых реакциях скорость прямой реакции вначале имеет максимальное значение, а затем уменьшается вследствие уменьшения концентрации исходных веществ, расходуемых на образование продуктов реакции. И наоборот, обратная реация в начальный момент имеет минимальную скорость, которая увеличивается по мере увеличения концентрации продуктов реакции. Следовательно, скорость прямой реакции уменьшается, а обратной — увеличивается. Наконец, наступает такой момент, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными.

***Состояние, в котором скорость обратной реакции становится равной скорости прямой реакции, называется химическим равновесием.***

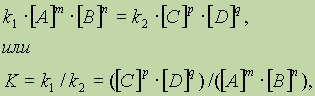
**Константа равновесия, степень превращения.** Состояние химического равновесия обратимых процессов количественно характеризуется *константой равновесия.* Так, для обратимой реакции, которую в общем виде можно записать как

http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1375.gif

согласно закону действующих масс, скорости прямой реакции  1 и обратной  2 соответственно запишутся следующим образом:



В момент достижения состояния химического равновесия скорости прямой и обратной реакций равны:



где *К — константа равновесия,* представляющая собой отношение констант скорости прямой и обратной

реакций.

В правой части первого уравнения стоят те концентрации взаимодействующих веществ, которые устанавливаются при равновесии, — ***равновесные концентрации.***

*Второе уравнение* *представляет собой математическое выражение закона действующих масс при химическом равновесии.*

*Этот закон является одним из наиболее важных в химии.* Исходя из кинетического уравнения любой химической реакции, можно сразу же записать отношение, связывающее равновесные концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции. Если определить константу *К* экспериментально, измеряя равновесные концентрации всех веществ при данной температуре, то полученное значение можно использовать в расчетах для других случаев равновесия при той же температуре.

Численное значение константы равновесия характеризует тенденцию к осуществлению реакции или, другими словами, характеризует выход данной реакции. Так, при *К >>* 1 выход реакции велик, так как при этом

http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1378.gif

Понятно, что при *К <<* 1 выход реакции мал.

1. ***Применение принципа Ле Шателье в химической технологии.***

**Принцип Ле Шателье.** Состояние химического равновесия при неизменных внешних условиях может сохраняться сколь угодно долго. В действительности же реальные системы обычно испытывают различные воздействия (изменение температуры, давления или концентрации реагентов), выводящие систему из состояния равновесия. Как только в системе нарушается равновесие, скорости прямой и обратной становятся неодинаковыми и в системе преимущественно протекает процесс, который приводит ее к состоянию равновесия, но уже отвечающему новым условиям. Изменения, происходящие в системе в результате внешних воздействий, определяются принципом подвижного равновесия — *принципом Ле Шателье.*

Внешнее воздействие на систему, находящуюся в состоянии равновесия, приводит к смещению этого равновесия в направлении, при котором эффект произведенного воздействия ослабляется.

Внешнее воздействие на систему изменяет соотношение между скоростями прямого и обратного процесса, благоприятствуя тому из них, который противодействует внешнему влиянию.

Принцип Ле Шателье универсален, так как применим не только к чисто химическим процессам, но и к физико-химическим явлениям, таким, как кристаллизация, растворение, кипение, фазовые превращения в твердых телах.

1. ***Скорость процессов, влияние основных факторов на скорость.***

**Скорость химической реакции.** Основным понятием в химической кинетике является, понятие о *скорости реакции:*

***Скорость химической реакции определяется количеством вещества, прореагировавшего в единицу времени в единице объема.***

Если при неизменных объеме и температуре концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась от с1 до с2 за промежуток времени от t1 до t2, то в соответствии с определением скорость реакции за данный промежуток времени равна:

http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1363.gif

Знак “-” в правой части уравнения появляется т. к. по мере протекания реакции (t2-t1 > 0) концентрация реагентов убывает, следовательно, c2-c1 *<* О, а так как скорость реакции всегда положительна, то перед дробью следует поставить знак “-”.

Обычно для реакций, протекающих в газах или растворах, концентрации реагентов выражают в моль/л, а *скорость реакции — в моль/(л× с).*

Скорость каждой химической реакции зависит как от природы реагирующих веществ, так и от условий, в которых реакция протекает. Важнейшими из этих условий являются: концентрация, температура и присутствие катализатора. Природа реагирующих веществ оказывает решающее влияние на скорость химической реакции. Так, например, водород с фтором реагирует очень энергично уже при комнатной температуре, тогда как с бромом значительно медленнее даже при нагревании.

**Зависимость скорости гомогенных реакций от концентрации (закон действующих масс).** Влияние концентрации реагирующих веществ может быть объяснено из представлений, согласно которым химическое взаимодействие является результатом столкновения частиц. *Увеличение числа частиц в заданном объеме приводит к более частым**их столкновениям, т. е. к увеличению скорости реакции.*

Количественно зависимость между скоростью реакции и молярными концентрациями реагирующих веществ описывается основным законом химической кинетики — ***законом действующих масс.***

***Скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.***

*Для мономолекулярной реакции* скорость реакции u определяется концентрацией молекул вещества А:

http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1364.gif

где **k** — коэффициент пропорциональности, который называется ***константой скорости*** реакции;[А] — молярная концентрация вещества А.

*В случае бимолекулярной реакции*, ее скорость определяется концентрацией молекул не только вещества А, но и вещества В:

*http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1365.gif*

*В случае тримолекулярной реакции,* скорость реакции выражается уравнением:

http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1366.gif

В общем случае, если в реакцию вступают одновременно *т* молекул вещества А и n молекул вещества В, т. е.

***тА + пВ* = С,**

уравнение скорости реакции имеет вид:

http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1367.gif

*Это уравнение есть математическое выражение закона действующих масс в общем виде.*

Чтобы понять ***физический смысл константы скорости реакции***, надо принять в написанных выше уравнениях, что [А] = 1 моль/л и [В] = 1 моль/л (либо приравнять единице их произведение), и тогда u = k*.* Отсюда ясно, что ***константа скорости k численно равна скорости реакции, когда концентрации реагирующих веществ (или их произведение в уравнениях скорости) равны единице.***

*Общее выражение**для скорости химической реакции**получено для данной, фиксированной температуры. В общем же случае, поскольку скорость реакции зависит от температуры, закон действующих масс записывается как*

*http://chemistry.narod.ru/himiya/Image1368.gif*

*где u и k являются функциями температуры.*

**Смещение химического равновесия под действием температуры и давления (концентрации). *Концентрация.*** Увеличение концентрации одного из реагирующих веществ сначала приводит к увеличению числа молекул этого вещества. Поскольку число столкновений с участием этих молекул увеличивается, реакция, для которой они являются реагентами, ускоряется. Это приводит к увеличению концентраций реагентов у противоположной реакции и т. д. В результате изменяется концентрация всех веществ, участвующих в химической реакции.

Можно сделать вывод, что ***при увеличении концентрации одного из реагирующих веществ равновесие смещается в сторону расхода этого вещества, при уменьшении концентрации равновесие смещается в сторону образования этого вещества.***

***Давление.*** Влияние давления очень напоминает эффект изменения концентраций реагирующих веществ, но *сказывается оно практически только на газовых системах.* При повышении давления увеличивается число молекул в единице объема газовой системы. Прямая или обратная реакция, в которой участвует большее количество газообразных веществ, протекает при этом с большей скоростью. В результате этой реакции образуется больше молекул тех веществ, которые участвуют в обратной реакции. Произойдет изменение скорости обратной реакции, и в конце концов будет достигнуто новое состояние равновесия.

***При увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения числа молекул газообразных веществ, т. е. в сторону понижения давления: при уменьшении давления равновесие смещается в сторону возрастания числа молекул газообразных веществ, т. е. в сторону увеличения давления. Если реакция протекает без изменения числа молекул газообразных веществ, то давление не влияет на положение равновесия в этой системе.***

***Температура.*** Повышение температуры увеличивает кинетическую энергию всех молекул, участвующих в реакции. Но молекулы, вступающие в реакцию, при которой происходит поглощение энергии (эндотермическая реакция), начинают взаимодействовать между собой быстрее. Это увеличивает концентрацию молекул, участвующих в обратной реакции, и ускоряет ее. В результате достигается новое состояние равновесия с повышенным содержанием продуктов реакции, протекающей с поглощением энергии.

***При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при понижении температуры — в сторону экзотермической реакции.***

1. ***Уравнение Аррениуса.***

Зависимость скорости реакции от температуры дается уравнением Аррениуса: константа скорости

К = Ае- ЕА/RT .

Первый сомножитель (предэкспоненциальный), пропорционален частоте столкновений частиц реагентов в нужном соотношении и в нужной ориентации в единице объема при единичных концентрациях (или единичных парциальных давлениях) и потому называется частотным множителем. Второй сомножитель показывает вероятность того, что сталкивающиеся частицы будут иметь достаточную для реакции энергию. Для осуществления реакции нужны оба условия, поэтому скорость пропорциональна обоим сомножителям.

С математической  точки зрения не могут быть одновременно верны и уравнение Вант-Гоффа, и уравнение Аррениуса. Но если эксперимент проводится в не очень широком интервале температур, то оба они удовлетворительно описывают экспериментальные данные. Первое не имеет теоретического обоснования и используется лишь потому, что удобнее для устного счета. Но из уравнения Аррениуса следует, что коэффициент Вант-Гоффа g - не константа, а зависит от температуры.

1. ***Способы увеличения скорости химических реакций. Гомогенные процессы.***

Для достижения химического равновесия при протекании обратимых реакций требуется определенный период времени, зависящей от природы веществ, составляющих реакционную систему. Для характеристики используется величина - скорость химической реакции.  
**Скорость реакции - это величина, показывающая как изменяется концентрация одного из веществ в единицу времени.**Чтобы ускорить достижение состояния равновесия, требуется увеличить скорость реакции. Основными способами увеличения скорости реакции является повышение температуры, изменение концентрации, введение катализатора.  
***1.Влияние температуры***. Химические реакции, протекающие в гомогенных системах (смеси газов, жидкие растворы), осуществляется за счет соударения частиц. Однако, не всякое столкновение частиц реагентов ведет к образованию продуктов. Только частицы, обладающие повышенной энергией - *активные частицы,* способны осуществить акт химической реакции. С повышением температуры увеличивается кинетическая энергия частиц и число активных частиц возрастает, следовательно,

|  |
| --- |
| химические реакции при высоких температурах протекают быстрее, чем при низких температурах |

Возрастание химические реакции при высоких температурах протекают быстрее, чем при низких температурах скорости реакции при нагревании в первом приближении подчиняется следующему правилу:

|  |
| --- |
| при повышении температуры на 10 0С скорость химической реакции возрастает в два - четыре раза. |

Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант - Гоффа :

|  |
| --- |
| правило Вант-Гоффа |

Правило Вант - Гоффа является приближенным и применимо лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции.  
***2.Влияние катализатора.*** Катализаторы - это вещества, которые повышают скорость химической реакции. Они вступают во взаимодействие с реагентами с образованием промежуточного химического соединения и освобождается в конце реакции.  
Влияние, оказываемое катализаторами на химические реакции, называется *катализом*. По агрегатному состоянию, в котором находятся катализатор и реагирующие вещества, следует различать:  
***гомогенный катализ*** (катализатор образует с реагирующими веществами гомогенную систему, например, газовую смесь;  
***гетерогенный катализ*** (катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах; катализ идет на поверхности раздела фаз).  
***3.Влияние концентрации реагирующих веществ***.При повышении концентрации хотя бы одного из реагирующих веществ скорость химической реакции возрастает в соответствии с кинетическим уравнением.  
Рассмотрим общее уравнение реакции: aA +bB = cC + dD. Для данной реакции кинетическое уравнение принимает вид:

|  |
| --- |
| кинетическое уравнение |

Из кинетического уравнения нетрудно установить смысл коэффициента пропорциональности ***k***, называемый константой скорости реакции. Она численно равна скорости реакции, когда концентрация каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л. Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентраций.

***Гомогенные процессы***, т.е. процессы, протекающие в однородной среде (жидкие или газообразные смеси, не имеющие поверхностей раздела, отделяющих части системы друг от друга), сравнительно редко встречаются в промышленности. Чисто гомогенную систему получить трудно, так как любое вещество содержит примеси. Для многих промышленных процессов воздух считается гомогенной средой, а для процесса окисления аммиака тот же воздух из-за наличия в нем пыли, влаги считается гетерогенной средой. Исходное сырье всегда имеет примеси. Поэтому лишь условно можно принять за гомогенные те производственные процессы, которые протекают в газовой или жидкой фазе. В гомогенных системах реакции проходят быстрее, чем в гетерогенных. Осуществление и управление гомогенными процессами, протекающими в гомогенной среде, значительно облегчается. Аппаратура тоже проще. Поэтому многие промышленные гетерогенные процессы включают в качестве этапа гомогенный химический процесс в газовой или жидкой фазе. Для гомогенизации системы при проведении химической реакции в однородной среде в промышленности используют разные способы:

1) Поглощение газов, конденсация паров, растворение или плавление твердых материалов приводящей к получению жидкой среды, в которой быстрее протекают реакции.

2) Испарение жидкостей или выделение из них в газовую фазу нужных компонентов и проведение реакции в газовой фазе.

***Гомогенные процессы в газовой фазе*** широко применяются в технологии органических веществ. Для осуществления этих процессов органическое вещество испаряется, и затем его пары обрабатываются тем или иным газообразным компонентом: хлором, окислами азота, сернистым ангидридом и т.п. Значительное применение получил парофазный пиролиз, в котором химические реакции разложения осуществляются в паровой фазе, хотя процесс в целом относится к гетерогенным, поскольку химическим реакциям в паровой фазе предшествует испарение углеводородов. Из большого числа процессов, ***идущих в жидкой фазе,*** можно отнести к гомогенным процессы нейтрализации щелочи в технологии минеральных солей без образования твердой соли.

***Гомогенные процессы,*** как правило, идут в кинетической области, т.е. общая скорость процесса определяется скоростью химической реакции, поэтому закономерности, установленные для реакций, применимы и к процессам, идущим в газовой и жидкой среде. С точки зрения кинетики, химические реакции можно классифицировать по молекулярности, т. е по числу молекул, принимающих одновременное участие в элементарном акте химического превращения, и по порядку реакции. Порядок реакции равен сумме показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в кинетическом уравнении реакции. Чаще всего порядок реакции не совпадает с ее молекулярностью. По молекулярности реакции подразделяются на моно -, би и тримолекулярные и по порядку - первого, второго и дробного порядка.

1. ***Одномолекулярные*** (*мономолекулярные*) реакции. К ним относятся:

– реакции внутримолекулярных перегруппировок А→Д, например, изомеризация, инверсия;

– реакции разложения А →Д +Д′.

В виде примера можно указать крекинг этана

С2Н6 → С2Н4 +Н2

2. ***Двумолекулярные*** (*бимолекулярные*), в которых элементарный акт осуществляется в результате встречи двух одноименных (2А) или разноименных (А+В) молекул исходных веществ. Бимолекулярные реакции в свою очередь можно подразделить на:

– реакции присоединения А +А →АА, А +В → АВ и разложения 2А→Д +Д′

– реакции замещения или обмена А +ВВ′ → АВ + В′

– реакции двойного обмена АА′ +ВВ′ → АВ + А′В′

К бимолекулярным реакциям присоединения относятся присоединение атома или радикала к молекуле непредельного соединения и ассоциация насыщенных молекул. Например,

С2Н4 +Н2 →С2Н6,

Н2 +І2 →2НІ

К реакциям замещения или обмена принадлежит большое количество реакций атомов и радикалов с различными молекулами. Типичная реакция двойного обмена в растворе

КСl +NаNО3 →ΝаСl + КNО3

3.***Трехмолекулярные,*** где встречаются и вступают в химическое взаимодействие три молекулы, могут быть реакции присоединения, обменного типа и реакции рекомбинации.

3А →Д, 2А +В →Д +Д′… А +А′ +В → Д +Д′….

Так протекает взаимодействие хлорного железа и хлористого олова в водном растворе

2FеСl3 +SnСl2 ↔2FеСl2 + SnСl4

Каждому из перечисленных типов реакций соответствует свое кинетическое уравнение, связывающее концентрации реагентов со временем. Влияние концентраций реагирующих веществ определяется законом действия масс, который является основным законом химической кинетики. Зависимость скорости химической реакции от температуры сильно изменяется при возрастании порядка реакции. С ростом концентрации исходных веществ скорость реакции до достижения равновесного выхода увеличивается тем сильнее, чем выше порядок реакции. Скорость реакции наиболее сильно зависит от концентраций тех реагирующих веществ, которые входят в наибольшем количестве в уравнения химических реакций. При этом скорость многомолекулярных реакций с повышением концентраций будет возрастать быстрее, чем скорость реакций более низших порядков. Для повышения концентраций реагентов в гомогенных системах применяются следующие методы:

– для газов: выделение из газовой смеси в более концентрированном виде, сжатие или сжижение, растворение газов для проведения реакции в растворе;

– для жидкостей: выпаривание, вымораживание, что позволяет получить раствор более насыщенный реагентами, или же дополнительный ввод реагента в раствор.

Давление влияет на увеличение скорости как прямой, так и обратной реакции пропорционально числу реагирующих молекул. Таким образом, давление влияет в основном через увеличение концентраций реагентов, что практически относится к реакциям, идущим в газовой среде, особенно с уменьшением объема. Давление на скорость реакций в растворах влияет очень мало. Перемешивание ускоряет процессы, протекающие в диффузионной области вследствие замены медленной молекулярной диффузии быстрым конвективным переносом реагентов в зону реакции.

1. ***Гетерогенные процессы. Общая характеристика гетерогенных процессов.***

***Гетерогенные химические процессы*** основаны на реакциях между реагентами, находящимися в разных фазах. Химические реакции являются одной из стадий гетерогенного процесса и протекают после перемещения реагентов к поверхности раздела фаз, а в ряде случаев и через межфазную поверхность.

Большинство промышленных химико-технологических процессов относится к гетерогенным. Огромное разнообразие гетерогенных процессов затрудняет их классификацию. В соответствии с принятой классификацией некаталитические гетерогенные процессы делят по фазовому состоянию реагентов на процессы в системах Г-Ж, Ж-Т, Г-Т и т.д. Механизм гетерогенных процессов сложнее гомогенных, так как взаимодействию реагентов, находящихся в разных фазах, предшествует их доставка к поверхности раздела фаз и массообмен между фазами. Поэтому скорость гетерогенных некаталитических процессов, как правило, меньше скорости гомогенных процессов.

Многие гетерогенные процессы не связаны с химическими реакциями и основаны только на физико-химических явлениях. К таким процессам можно отнести испарение без изменения состава, конденсацию, перегонку, растворение, экстракцию и т.п.

***Химические гетерогенные процессы*** включают в качестве этапа химические реакции, которые идут в одной из фаз после перемещения туда реагентов или на поверхности раздела фаз. Важными технологическими показателями промышленных процессов служат равновесный выход продукта, определяемый равновесием при данных условиях и фактический выход продукта, определяемый как равновесием, так и скоростью процесса. Определение максимального равновесного выхода продукта гетерогенных процессов и возможностей его повышения основано на анализе равновесия в данной гетерогенной системе. На гетерогенные равновесия влияют температура, давление, концентрации реагентов и продуктов реакции. Равновесие гетерогенных процессов определяется константой равновесия химических реакций, законом распределения компонентов между фазами и правилом фаз. Равновесные концентрации компонентов в соприкасающихся фазах определяются законом распределения вещества, который устанавливает постоянное соотношение между равновесными концентрациями вещества в двух фазах системы при определенной температуре. Постоянство соотношений не нарушается при изменении начальной концентрации компонента или общего давления в системе. На законе распределения основаны такие промышленные процессы, как абсорбция газов жидкостями, десорбция газов, экстрагирование. Частные случаи закона распределения для равновесий в системе Ж - Г известны под названием законов Генри и Рауля. Равновесие фаз определяется правилом фаз. На основании правила фаз производят расчеты фазовых равновесий в различных гетерогенных системах и определяют количественный эффект изменения температуры, давления, концентрации реагентов.

***Скорость гетерогенных процессов*** характеризуется величиной фактического выхода продукта или коэффициентом скорости процесса в кинетическом уравнении. Фактический выход продукта зависит от множества факторов как химических, влияющих на скорость химических реакций, так и физических и гидродинамических, влияющих на скорость массопередачи. Химическим факторами являются константы скоростей химических реакций. К физическим и гидродинамическим относятся величина межфазной поверхности, коэффициент диффузии и другие физические свойства реагентов и продуктов реакции, геометрические параметры аппаратов, факторы, влияющие на турбулентность системы.

***Гетерогенные процессы, сопровождаемые химической реакцией могут быть трех типов:***

1) когда химическая реакция протекает на поверхности раздела фаз, этот тип характерен для процессов с участием твердой фазы: Т-Ж, Т-Г, Г-Ж-Т и др.;

2) когда химические реакции протекают в объеме одной из фаз после переноса в нее вещества из другой, такие процессы наиболее распространены и могут идти с участием любых фаз в системах Г-Ж, Ж-Ж (несмешивающихся), Т-Ж, Г-Ж-Т и др.;

3) когда реакция происходит на поверхности вновь образующейся фазы, этот тип возможен для процессов взаимодействия твердых фаз.

Реакторы для проведения низкотемпературных некаталитических гетерогенных процессов не имеют характерных особенностей и аналогичны типовым аппаратам, в которых осуществляются физические процессы. Так, для процессов с участием газов и жидкостей (Г-Ж) применяется в основном колонная аппаратура: башни с насадкой или с разбрызгивающими устройствами, барботажные колонны, пенные аппараты. Процессы с участием жидких и твердых реагентов осуществляются в реакторах с различными перемешивающими устройствами: мешалками, пневматическим перемешиванием и др.

1. ***Диффузионная и кинетическая области протекания реакций.***

Гетерогенная химическая реакция может протекать только в том случае, если происходит непрерывная молекулярная или кон­вективная диффузия реагирующих веществ к поверхности, на которой идет данная реакция, и непрерывная обратная диффузия продуктов реакции.

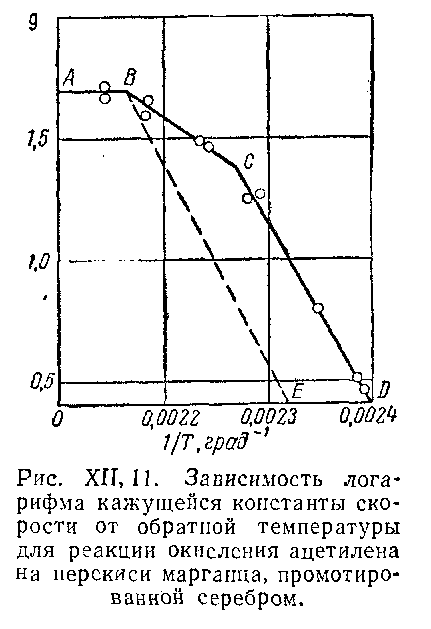
Скорость процесса в целом будет определяться скоростью наи­более медленной стадии. Если скорость реакции на поверхности катализатора больше скорости диффузии, то скорость процесса в целом будет определяться ***скоростью диффузии.*** Наблюдаемая макроскопическая кинетика реакции будет подчиняться уравне­ниям, которые можно получить, рассматривая только процессы диффузии, и, следовательно, не будет отражать истинной скорости хи­мической реакции на поверхности катализатора. В этом случае гово­рят, что процесс лежит в ***диффузи­онной области.*** Процесс при этом чаще всего описывается уравнением реакции первого порядка, так как скорость диффузии прямо пропор­циональна концентрации.

Если скорость химической реак­ции значительно меньше, чем ско­рость диффузии, то скорость про­цесса в целом будет определяться ***скоростью химической реакции.*** В этом случае процесс лежит в ***кине­тической области*** и описывается уравнением кинетики той реакции, которая протекает на поверхности катализатора.

Если скорость диффузии и ско­рость химической реакции, рассмот­ренные независимо друг от друга, соизмеримы, то имеется ***пере­ходная область.*** Один и тот же процесс в зависимости от условий его проведения может лежать в различных областях. Большое влияние на характер протекания гетерогенного химического про­цесса оказывают давления реагирующих веществ, скорости пото­ков, пористость катализатора и температура.

При изменении температуры на 10 °С скорость диффузии, как показывает опыт, изменяется приблизительно в 1,2 раза, а ско­рость химической реакции — в 3—4 раза. Поэтому при понижении температуры скорость химической реакции убывает быстрее, чем скорость диффузии, и при низких температурах процесс чаще про­текает в кинетической области.

Типичная форма зависимости логарифма константы скорости гетерогенного процесса от величины обратной температуры пока­зана на рис. XII, 11. Участок кривой АВ, отвечающий практически постоянной **k** (***k*** не зависит от температуры), соответствует ***диффу­зионной области*** протекания процесса. Участок СD соответствует ***кинетической области*** протекания процесса. Этот участок обычно характеризуется значительной величиной энергии активации. Уча­сток ВС соответствует переходной области. Обычно переходы из одной области в другую не так резки, как показано на рисунке, и описываются плавной кривой. Такой ход кривой наблюдается для пористых катализаторов. На кривых, характеризующих непористые поверхности, переходная область практически отсутствует. Кривая в точке В резко изменяет направление (ВЕ), характеризуя кине­тическую область протекания процесса.



1. ***Способы увеличения скорости протекания гетерогенных реакций.***

***Природа реагирующих веществ.*** Большую роль играет характер химических связей и строение молекул реагентов. Реакции протекают в направлении разрушения менее прочных связей и образования веществ с более прочными связями. Так, для разрыва связей в молекулах H2 и N2 требуются высокие энергии; такие молекулы мало реакционноспособны. Для разрыва связей в сильнополярных молекулах (HCl, H2O) требуется меньше энергии, и скорость реакции значительно выше. Реакции между ионами в растворах электролитов протекают практически мгновенно.

#### Примеры:

Фтор с водородом реагирует со взрывом при комнатной температуре, бром с водородом взаимодействует медленно и при нагревании.

Оксид кальция вступает в реакцию с водой энергично, с выделением тепла; оксид меди - не реагирует.

***Концентрация.*** С увеличением концентрации (числа частиц в единице объема) чаще происходят столкновения молекул реагирующих веществ - скорость реакции возрастает.

## Закон действующих масс (К. Гульдберг, П.Вааге, 1867г.)

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

***aA + bB + . . . . . .***

***V = k • [A]a • [B]b • . . .***

Константа скорости реакции k зависит от природы реагирующих веществ, температуры и катализатора, но не зависит от значения концентраций реагентов.

Физический смысл константы скорости заключается в том, что она равна скорости реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ.

Для гетерогенных реакций концентрация твердой фазы в выражение скорости реакции не входит.

***Температура.*** При повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции возрастает в 2-4 раза (Правило Вант-Гоффа). При увеличении температуры от t1 до t2 изменение скорости реакции можно рассчитать по формуле***:  (t2 - t1) / 10***

***Vt2 / Vt1= g***

(где Vt2 и Vt1 - скорости реакции при температурах t2 и t1 соответственно; g- температурный коэффициент данной реакции).

Правило Вант-Гоффа применимо только в узком интервале температур. Более точным является уравнение Аррениуса:

***k = A • e –Ea/RT***

где

A - постоянная, зависящая от природы реагирующих веществ;

R - универсальная газовая постоянная [8,314 Дж/(моль • К) = 0,082 л • атм/(моль • К)];

Ea - энергия активации, т.е. энергия, которой должны обладать сталкивающиеся молекулы, чтобы столкновение привело к химическому превращению.

Энергетическая диаграмма химической реакции.

|  |  |
| --- | --- |
| http://school-sector.relarn.ru/nsm/chemistry/Rus/Data/Text/Ch1_5/img002.gif | http://school-sector.relarn.ru/nsm/chemistry/Rus/Data/Text/Ch1_5/img003.gif |
| Экзотермическая реакция | Эндотермическая реакция |

А - реагенты, В - активированный комплекс (переходное состояние), С - продукты.

Чем больше энергия активации Ea, тем сильнее возрастает скорость реакции при увеличении температуры.

***Поверхность соприкосновения реагирующих веществ.*** Для гетерогенных систем (когда вещества находятся в разных агрегатных состояниях), чем больше поверхность соприкосновения, тем быстрее протекает реакция. Поверхность твердых веществ может быть увеличена путем их измельчения, а для растворимых веществ - путем их растворения.

***Катализ.*** Вещества, которые участвуют в реакциях и увеличивают ее скорость, оставаясь к концу реакции неизменными, называются катализаторами. Механизм действия катализаторов связан с уменьшением энергии активации реакции за счет образования промежуточных соединений. При гомогенном катализе реагенты и катализатор составляют одну фазу (находятся в одном агрегатном состоянии), при гетерогенном катализе - разные фазы (находятся в различных агрегатных состояниях). Резко замедлить протекание нежелательных химических процессов в ряде случаев можно добавляя в реакционную среду ингибиторы (явление "отрицательного катализа").

1. ***Виды схем: функциональная, технологическая и операторная схемы.***

***Технологическая схема-*** показывает элементы системы, порядок их соединения и последовательность технологических операций. В технологической схеме каждый элемент (аппарат) имеет общепринятое изображение, соответствующее его внешнему виду. Связи обычно изображены линиями со стрелками или даже в виде трубопроводов. Нередко изображение аппаратов соответствует их примерной расстановке в цехе. На технологической схеме кратко могут быть приведены данные о параметрах процесса. Технологические схемы используют как при эксплуатации производства, так и при его проектировании. Они входят в техническую и проектную документации каждого производства.

***Пример:***



*1 — теплообменники, 2 — трубчатая печь, 3 — реактор «КС», 4 — ректификационная колонна, 5 — холодильник-конденсатор, 6 — газоотделитель, 7 — отпарная колонна, 8 — холодильники, 9 — шламоотделитель, 10 — узел смешения, 11 — регенератор катализатора «КС», 12 — котел-утилизатор, 13 — электрофильтр.*

***Функциональная схема-*** предполагает перечисление операций осуществляемых на данном производстве, каждая из которых представляется в виде прямоугольника с указанием направления материальных потоков показанных в виде стрелок. Представление основных операций химико-технологического процесса в виде функциональной схемы весьма удобно для его понимания. Она дает общее представление о функционировании ХТС, и служит предпосылкой для аппаратурного оформления и более детальной разработки ХТС.

К достоинствам функциональных схем при их использовании в качестве языка алгоритмизации относятся традиционность и однозначность описания, в том числе и параллельных процессов, а к недостаткам - применение в большинстве случаев двоичных внутренних переменных, запоминаемых в триггерах, в то время, как они реализуются средствами вычислительной техники, позволяющими обрабатывать многозначные переменные; отсутствие указания значений выходных и внутренних переменных в схеме; трудоемкость их чтения (понимания) с целью получения исчерпывающего представления о реализованном с их помощью последовательностном процессе; проблема выбора тестов для их полной проверки и сложность гарантированного внесения изменений.

***Пример:***



***Структурная схема ХТС-*** дает изображение всех элементов в виде блоков с указанием и расположением всех входных и выходных потоков и технологических связей между блоками (элементами ХТС). Структурные схемы, как правило, используются для анализа и последующего расчета материального и энергетических балансов ХТС.

***Пример:***



*1 — теплообменники, 2 — трубчатая печь, 3 — реактор «КС», 4 — ректификационная колонна, 5 — холодильник-конденсатор, 6 — газоотделитель, 7 — отпарнаа колонна, 8 — холодильники, 9 — шламоотделитель, 10 — узел смешения, 11 — регенератор катализатора «КС», 12 — котел-утилизатор, 13 — электрофильтр.*

***Операторная схема-*** в отличие от двух предыдущих, дает наглядное представление о физико-химической сущности технологических процессов системы. Для этого каждый элемент ХТС изображают в виде типового технологического оператора, характеризующего изменение физических параметров потоков в каждом элементе ХТС.

***Пример:***



*1 — теплообменники, 2 — трубчатая печь, 3 — реактор «КС», 4 — ректификационная колонна, 5 — холодильник-конденсатор, 6 — газоотделитель, 7 — отпарнаа колонна, 8 — холодильники, 9 — шламоотделитель, 10 — узел смешения, 11 — регенератор катализатора «КС», 12 — котел-утилизатор, 13 — электрофильтр.*

1. [↑](#footnote-ref-2)
2. 1 Количество вещества заменяется на его концентрацию, что правомерно при постоянных значениях объема аппарата и объемного расхода потока. [↑](#footnote-ref-3)