

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания к самостоятельной работе

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Направление подготовки/специальность	21.03.01 Нефтегазовое дело
Направленность (профиль)/специализация	«Эксплуатация и обслуживание объектов транспорта, хранения и переработки нефти и газа»
Форма обучения	Очная
Год начала обучения	2026
Реализуется	3,4 семестрах

Ставрополь
2026 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования**

«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания к самостоятельной работе

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Ставрополь, 2026

Содержание

Введение.....	4
ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРОВ.....	5
ВИДЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРОВ.....	6
САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА.....	6
САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАДАНИЙ.....	7
ИННЫЕ ФОРМЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ.....	7
КОНТРОЛЬ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРОВ ПРЕПОДАВАТЕЛЯМИ.....	7
КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТОВ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ.....	7
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	8

Введение

Общая химическая технология и основы моделирования относится к естественным наукам, изучает определенную область явлений природы, следовательно, имеет дело с объектом и процессом. Объекты химической технологии - вещества и системы веществ, участвующие в химическом производстве. Процессы химической технологии - совокупность разнообразных операций, осуществляемых в ходе производства с целью превращения одних веществ в другие. Таким образом, *химическая технология* - это отрасль химической науки, изучающая вещества и процессы их превращения в ходе химического производства.

Как наука химическая технология имеет: 1) предмет изучения – химическое производство; 2) цель изучения – создание целесообразного способа производства необходимых человеку продуктов; 3) методы исследования – экспериментальные, моделирование, системный анализ.

Задачи изучения дисциплины состоят также в приобретении студентами теоретических знаний и практических навыков, необходимых будущим специалистам для принятия технически и экономически обоснованных решений при:

- планировании и проведении научных исследований с целью создания новых процессов и модернизации существующих установок переработки нефти и газа;
- проектировании новых технологических схем, выборе параметров технологического режима, расчете и выборе оборудования;
- анализе и оценке альтернативных вариантов технологической схемы и отдельных узлов;
- анализе научно-технической литературы и проведении патентного поиска.

Индекс	Содержание компетенции
ПК-1	Способен обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья.
ПК-2	Способен обеспечить документационное сопровождение разработки и внедрения мероприятий по повышению эффективности технологического процесса переработки нефти, газа и химического сырья

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРОВ

Реализация образовательной программы подготовки бакалавров должна обеспечиваться доступом каждого к библиотечным фондам и базам данных, формируемым по полному перечню дисциплин образовательной программы. Библиотека вуза должна иметь достаточное количество современных учебников и учебных пособий по всем циклам дисциплин и постоянно пополняться научной литературой и периодическими изданиями экологического профиля. Во время самостоятельной подготовки обучающиеся должны быть обеспечены доступом к сети Интернет.

Объем времени, отведенный на внеаудиторную самостоятельную работу, находит отражение:

- в рабочем учебном плане – в целом по образовательной программе, по каждому блоку, по дисциплине (модулю);
- в рабочих программах учебных дисциплин (модулей) с распределением по разделам или конкретным темам.

Под самостоятельной работой бакалавров понимается планируемая учебная, учебно-исследовательская, а также научно-исследовательская работа, которая выполняется во внеаудиторное время по инициативе бакалавра или по заданию и при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия.

Самостоятельная работа проводится с целью:

- систематизации и закрепления полученных теоретических знаний и практических умений обучающихся;
- углубления и расширения теоретических знаний;
- формирования умений использовать нормативную, правовую, справочную документацию и специальную литературу;

- развития познавательных способностей и активности: творческой инициативы, самостоятельности, ответственности, организованности;
- формирования практических умений и навыков;
- развития исследовательских умений.

Задачи самостоятельной работы:

- овладение теоретическими знаниями о современных научно-технических и практических проблемах промышленной экологии;
- формирование опыта собственной поисковой, творческой, научно-исследовательской деятельности.

Самостоятельная работа способствует развитию ответственности и организованности, творческого подхода к решению проблем учебного и профессионального (в том числе научного) уровня.

ВИДЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРОВ

Основными видами самостоятельной учебной деятельности бакалавров являются:

- 1) предварительная подготовка к аудиторным занятиям, в том числе к тем, на которых будет изучаться новый, незнакомый материал;
- 2) своевременная доработка конспектов лекций;
- 3) подбор, изучение, анализ и, при необходимости, конспектирование рекомендованных литературных источников;
- 4) выяснение наиболее сложных, непонятных вопросов и их уточнение во время консультаций;
- 5) подготовка к зачету или экзамену;
- 6) выполнение собственных научных исследований, либо участие в научных исследованиях, проводимых на кафедре;
- 7) систематическое изучение периодической печати, научных монографий, поиск и анализ дополнительной информации по учебным дисциплинам.

На самостоятельную работу бакалавров, обучающихся по направлению 21.03.01 Нефтегазовое дело», по дисциплине «Общая химическая технология» отводится 216 академических часов.

Виды самостоятельной работы по дисциплине «Общая химическая технология» могут быть разделены на основные (аудиторные) и дополнительные (внеаудиторные).

Основные виды самостоятельной работы выполняются в обязательном порядке с последующим контролем результатов преподавателем, который проводит практические занятия и лабораторные работы.

Дополнительные (внеаудиторные) виды самостоятельной работы выполняются по выбору бакалавра и заданию преподавателя без его непосредственного участия. Дополнительные виды самостоятельной работы по дисциплине рекомендуются тем бакалаврам, которые наиболее заинтересованы в изучении дисциплины.

К основным (обязательным) видам самостоятельной работы бакалавров при изучении дисциплины «Общая химическая технология» относятся:

- а) самостоятельное изучение теоретического материала;

Дополнительными видами самостоятельной работы являются:

- а) подготовка докладов и сообщений для выступления на семинарах;
- б) участие в ежегодной научно-технической конференции;

Дополнительные виды самостоятельной работы не являются обязательными и выполняются бакалаврами по собственной инициативе с предварительным согласованием с преподавателем, либо при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия.

Виды и содержание самостоятельной работы, формы их контроля:

№	Раздел (тема) дисциплины и краткое содержание	Формируемые компетенции, индикаторы	очная форма	Форма текущего контроля успеваемости
			Контактная работа обучающихся с преподавателем /из них в форме практической подготовки, часов	

			Лекции	Практические занятия		Групповые консультации	Самостоятельная работа, часов	
1	Тема 1. Химическая технология и химическое производство.	ПК-1, ПК-2	2	4			72	Собеседование
2	Тема 2. Проектирование химических производств и моделирование химико-технологических процессов.	ПК-1, ПК-2	2	2				Собеседование
3	Тема 3 Материальный и тепловой баланс.	ПК-1, ПК-2	2	2				Собеседование
4	Тема 4. Технологические схемы в химической технологии.	ПК-1, ПК-2	2	2				Собеседование
5	Тема 5. Сырье в химико-технологических процессах.	ПК-1, ПК-2	2	2				Собеседование
6	Тема 6. Применение воды в химико-технологических процессах.	ПК-1, ПК-2	2	2				Собеседование
7	Тема 7. Применение воздуха в химико-технологических процессах.	ПК-1, ПК-2	2	2				Собеседование
8	Тема 8. Химико-технологические системы.	ПК-1, ПК-2	2	2				Собеседование
9	Тема 9. Химико-технологические процессы. Общие понятия и классификация.	ПК-1, ПК-2	2	2				Собеседование
	Экзамен							
	Итого за 5 семестр		18	18			72	
	Итого		18	18			72	
4 семестр								
10	Тема 10 Основные закономерности химико-технологических процессов.	ПК-1, ПК-2	2	2			76	Собеседование

11	Тема 11 Интенсификация химико- технологических процессов.	ПК-1, ПК-2	2	2				Собеседование
12	Тема 12 Каталитические процессы и катализ.	ПК-1, ПК-2	2	2				Собеседование
13	Тема 13 Химические реакторы.	ПК-1, ПК-2	2	2				Собеседование
14	Тема 14. Теоретические основы производства серной кислоты.	ПК-1, ПК-2	2	2				Собеседование
15	Тема 15. Производство серной кислоты.	ПК-1, ПК-2	2	2				Собеседование
16	Тема 16. Синтез метанола.	ПК-1, ПК-2	2	2				Собеседование
17	Тема 17. Химическая переработка топлива.	ПК-1, ПК-2	2	2				Собеседование
18	Тема 18. Очистка промышленных выбросов.	ПК-1, ПК-2	2	2				Собеседование
	Экзамен						76	
	Итого за 4 семестр		16	16			76	
	Итого		34	34			148	

САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Самостоятельное изучение теоретического материала по дисциплине «Общая химическая технология» предусмотрено на всём протяжении курса. Такая работа сопровождает лабораторные работы, практические занятия, текущий контроль и промежуточную аттестацию, и в то же время является отдельным видом самостоятельной работы.

Источники для самостоятельного изучения теоретического материала по дисциплине «Общая химическая технология»:

- учебники по предмету;
- учебные пособия по отдельным темам;
- научные статьи в периодической печати и рекомендованных сборниках;
- научные монографии.

Умение бакалавров быстро и правильно подобрать литературу, необходимую для выполнения учебных заданий и научной работы, является залогом успешного обучения. Самостоятельный подбор литературы осуществляется при подготовке к практическим занятиям лабораторным работам, при написании научных рефератов.

Выполнение самостоятельной работы на занятиях с проверкой результатов преподавателем позволяет бакалаврам усваивать изучаемый материал более глубоко.

САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАДАНИЙ

Задания для самостоятельной работы преимущественно содержатся в учебно-методическом комплексе дисциплины (практикум). Сдача выполненного задания производится преподавателю, ведущему практические занятия, в установленные сроки.

ИНЫЕ ФОРМЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

К иным формам самостоятельной работы бакалавров относятся: подготовка сообщений, докладов, выступлений на «круглых столах», семинарах, конференциях. Если преподаватель поручил бакалавру подготовить доклад к семинару, сообщение или иное выступление, то самостоятельная работа по их написанию может проходить в следующей последовательности.

1. Нужно подобрать литературу, проконсультироваться у преподавателя по содержанию предстоящего доклада (выступления).
2. Необходимо изучить литературу, сгруппировать материал и составить подробный план доклада (выступления).
3. Следует написать полный текст доклада (выступления). Для выступления с докладом обычно отводится 10-12 минут, поэтому все содержание доклада должно быть не более 7-10 страниц.
4. Бакалавру рекомендуется продумать методику чтения доклада. При возможности следует подготовить доклад с презентацией или раздаточным материалом.
5. Важно потренироваться в чтении доклада.

КОНТРОЛЬ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРОВ ПРЕПОДАВАТЕЛЯМИ

Оценка самостоятельной работы бакалавра влияет на итоговую оценку по дисциплине «Общая химическая технология» следующим образом: во-первых, оценка самостоятельной работы учитывается в такой форме текущего контроля, как опрос на занятиях; во-вторых, самостоятельная работа по предмету поощряется, и преподаватель может использовать (и, как правило, использует) оценку самостоятельной работы в качестве поощрительной составляющей на зачете или экзамене; в спорных моментах оценка самостоятельной работы может разрешить ситуацию в пользу обучающегося.

Контроль самостоятельной работы бакалавров предусматривает:

- соотношение содержания контроля с целями обучения;
- объективность контроля;
- валидность контроля (соответствие предъявляемых заданий тому, что предполагается проверить);
- дифференциацию контрольно-измерительных материалов.

Основными формами контроля самостоятельной работы бакалавра преподавателями являются:

1. просмотр и проверка продукта самостоятельной работы преподавателем;
2. самопроверка, взаимопроверка выполненного задания в группе;
3. обсуждение результатов выполненной работы на занятии;
4. письменный опрос;
5. индивидуальное собеседование;

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТОВ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Независимо от вида самостоятельной работы критериями оценки самостоятельной работы могут считаться:

- уровень освоения бакалавром учебного материала;
- умение бакалавра использовать теоретические знания при выполнении практических задач;
- умение бакалавра активно использовать электронные образовательные ресурсы, находить информацию, изучать ее и применять на практике;
- умение ориентироваться в потоке информации, выделять главное;
- обоснованность и четкость изложения материала;
- оформление материала в соответствии с требованиями.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основная литература:

1. Рябов В. Д. Химия нефти и газа : учеб. пособие / В. Д. Рябов. - М. : ИД "ФОРУМ", 2012. - 336 с. : ил., рис.
2. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти / Под ред. О.Ф. Глаголевой и В.М. Капустина. – М.: Химия, КолосС, 2012. – 400 с.

2. Дополнительная литература:

1. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей : учеб. пособие / А. К. Мановян. - М. : Химия : КолосС, 2004. - 456 с.
2. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие / С. А. Ахметов. - Уфа : Гилем, 2002. - 672 с. : ил. - Гриф: Доп. МО.
3. Переверзев А.Н. Технология нефти и газа. Уч. пособие. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2005. - 143 с.
4. Химия нефти и газа / Под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Дробкина. – Л.: Химия, 1989. – 424 с.
5. Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1): Учебное пособие – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 109 с.
6. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: Учеб. пособие для вузов /И.Н. Дияров, И.Ю. Батуева, А.Н. Садыков, Н.Л. Солодова. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
7. Белянин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. – М.: Недра, 1962 (1970, 1986)
8. Хорошко С.И., Хорошко А.Н. Сборник задач по химии и технологии нефти и газа. - Минск.: Высшая школа, 1989. - 122 с.

3. Интернет-ресурсы:

1. Электронная библиотека Нефть и Газ <http://oilandgas.ucoz.com/>
2. Нефтегазовое дело, <http://www.ngdelo.ru/>
3. Нефтяное хозяйство, <http://www.oil-industry.ru/>
4. Бурение и нефть, <http://www.burneft.ru>
5. Издательство Techno-press, <http://www.techno-press.ru/>
6. <http://vniioeng.mcn.ru/inform/> – содержит ссылки на научно-технические журналы по нефтяному делу,

J. of Petroleum Science & Engineering

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания к практическим занятиям
ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Направление подготовки/специальность	21.03.01 Нефтегазовое дело
Направленность (профиль)/специализация	«Эксплуатация и обслуживание объектов транспорта, хранения и переработка нефти и газа»
Форма обучения	Очная

Ставрополь
2026 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования**

«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания к практическим занятиям

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Ставрополь, 2026

Практическое занятие № 1. Основные показатели химического производства и химико- технологического процесса.....

Практическое занятие № 2. Расчет основных показателей химико-технологического процесса
.....

Практическое занятие № 3. Методика составления расчетного материального баланса химико- технологического процесса.....

Практическое занятие № 4. Расчет материального баланса процесса получения этилового спирта методом прямой гидратации этилена.....

Практическое занятие № 5. Расчет материальных и тепловых балансов.....

Практическое занятие № 6. Типовые технологические схемы. Анализ технологических схем
.....

Практическое занятие № 7. Требования к сырью в химических производствах. Методы обогащения.....

Практическое занятие № 8. Использование воды в химической технологии.....

Практическое занятие № 9. Использование воздуха при проведении химико-технологических процессов.....

Практическое занятие № 10. Классификация химических реакций и химико-технологических процессов.....

Практическое занятие № 11. Интенсификация химико-технологических процессов.....

Практическое занятие № 12. Химические реакторы в химико-технологических процессах.....

Практическое занятие № 13. Общие представления о катализе в химико-технологических процессах.....

Практическое занятие № 14. Общие представления о синтезе метанола.....

Практическое занятие № 15. Общие представления о производстве серной кислоты.....

Практическое занятие № 16. Общие представления о производстве аммиака.....

Рекомендуемая литература.....

Введение

Общая химическая технология и основы моделирования относится к естественным наукам, изучает определенную область явлений природы, следовательно, имеет дело с объектом и процессом. Объекты химической технологии - вещества и системы веществ, участвующие в химическом производстве. Процессы химической технологии - совокупность разнообразных операций, осуществляемых в ходе производства с целью превращения одних веществ в другие. Таким образом, химическая технология - это отрасль химической науки, изучающая вещества и процессы их превращения в ходе химического производства.

Как наука химическая технология имеет: 1) предмет изучения – химическое производство; 2) цель изучения – создание целесообразного способа производства необходимых человеку продуктов; 3) методы исследования – экспериментальные, моделирование, системный анализ.

Задачи изучения дисциплины состоят также в приобретении студентами теоретических знаний и практических навыков, необходимых будущим специалистам для принятия технически и экономически обоснованных решений при:

- планировании и проведении научных исследований с целью создания новых процессов и модернизации существующих установок переработки нефти и газа;
- проектировании новых технологических схем, выборе параметров технологического режима, расчете и выборе оборудования;
- анализе и оценке альтернативных вариантов технологической схемы и отдельных узлов;
- анализе научно-технической литературы и проведении патентного поиска.

Индекс	Содержание компетенции
ПК-1	Способен обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья.
ПК-2	Способен обеспечить документационное сопровождение разработки и внедрения мероприятий по повышению эффективности технологического процесса переработки нефти, газа и химического сырья
Индекс	Содержание компетенции

Практическое занятие № 1. Основные показатели химического производства и химико-технологического процесса

Цель: изучить основные системы показателей используемые в химическом производстве; рассчитать на конкретных примерах основные показатели химико-технологического процесса.

Формируемые компетенции

В результате изучения теоретического материала, относящегося к теме и решения типовых задач, происходит формирование следующих компетенций:

способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения (ПК-4)

Актуальность темы:

Знание основных систем показателей химико-технологического процесса и химического производства необходима для успешного проектирования любого химического производства или процесса.

Теоретическое обоснование

Система показателей, характеризующих эффективность химического производства и химико-технологического процесса

Определение полезности и эффективности химического производства и технологического процесса в нем производятся по разным показателям, которые сгруппированы следующим образом:

А) *Технические показатели*, определяющие качество химико-технологического процесса. К ним относятся:

- 1) производительность (мощность) производства - количество получаемого продукта или количество перерабатываемого сырья в единицу времени;
- 2) степень превращения сырья - характеризует полноту использования сырья по всем направлениям;
- 3) селективность превращения сырья (избирательность) – характеризует конкретное направление превращения сырья;
- 4) расходные коэффициенты - показывают количества затраченного сырья, материалов или энергии на производство единицы продукта;
- 5) выход продукта - отношение реально получаемого количества продукта из использованного сырья к максимальному количеству, которое теоретически можно получить из того же сырья;
- 6) интенсивность процесса - количество перерабатываемого сырья или образующегося продукта в единице объема аппарата;
- 7) качество продукта - характеризует его потребительские свойства и товарную ценность и определяется нормативными документами (ГОСТ, ТУ);

Б) *Экономические показатели*, определяющие экономическую эффективность производства:

- 1) себестоимость продукции - суммарные затраты на получение единицы продукта;
- 2) производительность труда - количество продукции в денежном выражении, произведенной в единицу времени в пересчете на одного работающего;
- 3) рентабельность производства;
- 4) срок окупаемости капитальных вложений и т.д.

Поскольку экономические показатели рассчитываются на основе технических, их еще называют технико-экономическими;

В) *Эксплуатационные показатели*, характеризующие изменения, возникающие в химико-технологическом процессе и производстве во время их эксплуатации при появлении отклонений от регламентированных условий и состояний:

- 1) надежность;
- 2) безопасность функционирования;
- 3) чувствительность к нарушениям режима и изменению условий эксплуатации;
- 4) управляемость и регулируемость;

Г) *Социальные показатели*, характеризующие комфортность работы на данном производстве и его влияние на окружающую среду:

- 1) безвредность обслуживания - определяется путем сопоставления санитарно-гигиенических условий для обслуживающего персонала с соответствующими нормами;
- 2) степень автоматизации и механизации - определяет долю ручного и тяжелого труда при эксплуатации производства;
- 3) экологическая безопасность - характеризует степень воздействия производства на окружающую среду.

7. *Качество продукта* – определяет его потребительские свойства и товарную ценность. Показатель индивидуален для каждого продукта. Он может включать содержание (состав и количество) примесей, физические и химические показатели, внешний вид и размеры, цвет, запах и прочее. Определяется нормативными документами (ГОСТ, ТУ, сертификат качества).

3. Основные эксплуатационные показатели химико-технологического процесса

Влияние отклонений на показатели процесса, возможность управления процессом определяются эксплуатационными показателями.

1. *Надежность* – это свойство системы вырабатывать продукцию заданного качества с заданной производительностью в течение установленного времени, обеспечивая требуемые технико-экономические показатели.

Функционирующая система может находиться в одном из двух состояний:

- безотказной работы, характеризующейся тем, что все показатели выпускаемой продукции и производительность установки находятся в заданных пределах;
- отказа, характеризующегося выходом за установленные границы одного или нескольких показателей качества выпускаемого продукта или производительности. Отказы могут быть частичными или полными. Они являются случайными событиями, поэтому расчеты надежности проводят с использованием теории вероятности. Основным количественным показателем надежности является интенсивность потока отказов λ – среднее количество отказов ремонтируемого оборудования в единицу времени:

$$\lambda(t) = \frac{m_i(t) - m_i(t-1)}{n \cdot t},$$

где $m_i(t)$ – число отказов за время t ;

$m_i(t + \Delta t)$ - число отказов за время $t + \Delta t$.

Выделяют три периода функционирования системы (рисунок 1):

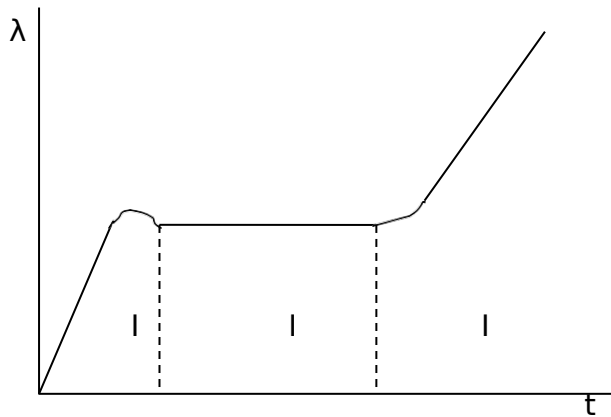


Рисунок 1 – Периоды функционирования систем

I - период приработки. Отказы в это время связаны с пусковыми издержками;

II - период нормальной эксплуатации;

III – период физического износа оборудования.

Для обеспечения надежности осуществляют комплекс мероприятий. На стадии проектирования разрабатывают оптимальную структуру системы, обеспечивающую заданный уровень надежности. Особое внимание уделяют вопросам включения в схему резервного оборудования. Используют 3 вида резерва:

- нагруженный резерв – оборудование работает параллельно с основным и выпускает продукцию;
- ненагруженный теплый резерв – оборудование находится во включенном состоянии и в любой момент готово к работе;
- ненагруженный холодный резерв – оборудование находится в состоянии готовности, но его не включают, пока в этом нет необходимости.

В период эксплуатации обеспечивают строгое соблюдение правил техники безопасности, заданные технологические режимы, графики осмотров и ремонтов.

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

3. *Чувствительность* – это свойство системы изменять характеристики функционирования под влиянием изменений собственных параметров (параметров элементов и параметров технологического режима) и внешних возмущающих воздействий. Для исследования влияния различных параметров на поведение системы в целом используют оценку чувствительности целевой функции F . С помощью анализа чувствительности можно определить, какие параметры оказывают наибольшее влияние на ход технологического процесса и их относительный порядок по степени воздействия на соответствующий критерий. С помощью этой информации выбираются каналы управления производством, задаются входные переменные таким образом, чтобы их изменения воздействовали на процесс в меньшей степени.

4. *Управляемость и регулируемость* - характеризуют возможность поддерживать показатели процесса в допустимых пределах, определяют величину допустимых изменений условий процесса, управляющие параметры и их взаимодействие.

Задания

1. При получении спирта прямой гидратацией этилена протекают реакции с образованием этанола и диэтилового эфира. В реактор подано 140 кг этилена и 90 кг воды. Рассчитать степень превращения этилена, если в результате реакции образовалось 23 кг спирта и 5 кг диэтилового эфира, а равновесный выход спирта составляет 12%.

2. При алкилировании 78 г бензола пропиленом, взятом в количестве 21 г, образовалось 30 г изопропилбензола (ИПБ), 5,4 г диизопропилбензола и 3 г гексенов. Определить степень превращения бензола и пропилена, а так же выход изопропилбензола в расчете на пропилен и бензол.

3. Рассчитать расход бензола и пропан-пропиленовой фракции газов крекинга (30% (об.) пропилена и 70% (об.) пропана) для производства 1 т фенола, если выход изопропилбензола из бензола составляет 90% от теоретического, фенола из изопропилбензола – 93%, а суммарные потери – 2% (мас.).

4. Для приведенного ниже состава продуктов пиролиза (% об.) составить баланс разложения и рассчитать степень конверсии этана, выход продуктов пиролиза (этилена и пропилена), а так же избирательность их образования: H_2 – 33,0; CO_2 – 0,2; CH_4 – 8,6; C_2H_2 – 0,3; C_2H_4 – 31,3; C_2H_6 – 24,7; C_3H_6 – 0,6; C_3H_8 – 0,1;

C_4H_8 – 0,1; C_4H_6 – 0,4; C_4H_{10} – 0,1; C_5 + – 0,6.

5. В процессе синтеза метанола наряду с основной реакцией $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ протекает побочная реакция с образованием формальдегида: $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_2\text{O}$. рассчитать количество метилового спирта и формальдегида, полученные в процессе, если в реактор подано 280 кг CO, степень его превращения составляет $\chi = 80\%$, а селективность образования метанола $S_{\text{CH}_3\text{OH}} = 65\%$. Водород подается в избытке.

6. Определить состав газа на выходе из реактора дегидрирования пропана в котором протекает основная $\text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$, и побочная реакция $\text{C}_3\text{H}_8 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$. Степень превращения пропана – 65%, а селективность образования пропилена 75%. Определить расходный коэффициент пропана для получения 1 т пропилена, если потери составляют 3%.

7. При получении метилового спирта окислением метана протекают реакции: основная $\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ и побочная $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O}$. рассчитать степень конверсии метана и селективность его превращения в метиловый спирт и муравьиный альдегид, если в реактор подано 176 кг метана, а в результате реакции получено 224 кг CH_3OH и 28 кг CH_2O .

Вопросы

1. Какие показатели характеризуют эффективность химического производства и химико-технологического процесса?

2. Что показывает степень превращения сырья?

3. Как можно определить степень превращения сырья?

4. Что такое проскок сырья?

5. Как рассчитывается степень превращения сырья, если в реакции участвуют два или более реагента?

Рекомендуемая литература

Основная литература:

1. Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки и специальностям / И. М. Кузнецова [и др.] ; под ред. Х. Э. Харлампиди. – Изд. 2-е, перераб. – Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2013. – 447 с.

Дополнительная литература:

1. Бесков, В. С. Общая химическая технология : учебник для вузов / В. С. Бесков. - Москва : ИКЦ "Академкнига", 2006. – 452 с.
2. Степовая, Н. А. Северо-Кавказский федеральный университет). Теоретические основы химической технологии : учеб. пособие : Направление подготовки 240100.62 - Химическая технология. Профиль подготовки -химическая технология неорганических веществ. Бакалавриат / Н. А. Степовая, Л. В. Пешкова, Л. А. Проскурнин ; Сев.-Кав. федер. ун-т. - Ставрополь :СКФУ, 2013. – 179 с.

Интернет-ресурсы:

1. <http://www.chem.msu.ru> – сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета.
2. <http://lib.muctr.ru> – сайт Информационно-библиотечного центра Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
3. <http://library.spbu.ru> – сайт научной библиотеки им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Практическое занятие № 2. Расчет основных показателей химико-технологического процесса

Цель: рассчитать на практике основные показатели химико-технологического процесса и химического производства

Формируемые компетенции

В результате изучения теоретического материала, относящегося к теме и решения типовых задач, происходит формирование следующих компетенций:

способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения (ПК-4)

Актуальность темы:

Умение рассчитывать основные показатели химико-технологического процесса является неотъемлемой частью любого проектирования химико-технических систем.

Теоретическое обоснование

Перечень основных показателей химического производства свидетельствует о том, насколько высоки требования к качеству его разработки, проектирования, строительства и эксплуатации. Часто одновременное достижение наилучших результатов по каждому показателю практически невозможно и приходится искать компромиссные решения.

2. Основные технические показатели химико-технологического процесса

1. *Степень превращения сырья (конверсия, глубина превращения)* - характеризует полноту использования сырья по всем направлениям. Степень превращения сырья определяется отношением количества превращенного сырья к количеству сырья, поданного на установку, и выражается в процентах или в долях:

$$X_A = \frac{F_{i\delta}}{F} \quad \text{или} \quad X_A = \frac{F - P}{F};$$

$$X_A = \frac{N_{A,i}}{N_A}$$

где $F, N_{A,o}$ - количество поданного на установку сырья в весовых единицах и в молях,

P, N_a - количество непревращенного сырья (проскок),

$F_{np}, F - P, N_{A,o} - N_A$ - количество превращенного сырья.

Пример

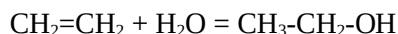
В процессе прямой гидратации спирта в реактор подано 500 кг этилена. Проскок процесса составляет 250 кг. Определить степень превращения сырья.

Дано:

$F = 500$ кг

$P = 250$ кг

Решение



Определим степень превращения сырья процесса:

$X_A = ?$

$\bar{X}_P$

$\overset{A}{\overline{F}}$

$$X_A = (500 - 250) / 500 = 0,5$$

Ответ: $X_A = 50\%$.

Если реакция протекает без изменения объема реакционной массы, то степень превращения может быть определена и через концентрацию реагента:

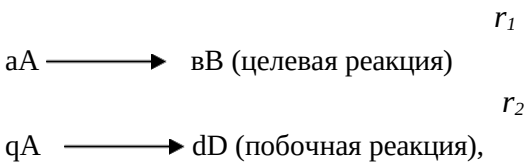
$$X_A = \frac{C_{A,0} - C_A}{C_{A,0}},$$

где $C_{A,0}$, C_A - концентрация реагента А в начале и в конце процесса соответственно.

Когда в реакции участвуют два или более реагента, то степень превращения рассчитывают для каждого реагента отдельно.

2. *Селективность превращения сырья (избирательность)* – характеризует конкретное направление превращения сырья и является важнейшим показателем сложных химических процессов, в которых наряду с основной реакцией образования целевого продукта протекают побочные (параллельные или последовательные) реакции с образованием нежелательных или менее ценных продуктов.

Различают интегральную и дифференциальную селективность. Интегральная (суммарная) селективность S определяется как отношение количества исходного реагента, превратившегося в целевой продукт, к общему количеству прореагировавшего исходного реагента. Например, для параллельных реакций:



целевым продуктом которых является вещество В, интегральная селективность основной реакции S_B выражается уравнением:

$$S_B = \frac{F_B}{F} \quad \text{или} \quad S_B = \frac{F_A}{F} \cdot \frac{P_B}{P};$$

$$S_B = \frac{N_B}{N_A - N_{A,i}}$$

где F_B - весовое количество исходного реагента А, превращенного в продукт В, N_B - количество молей полученного продукта В.

S_1 –селективность второй реакции $S_1 = F_1/F_{пр}$

где F_1 – весовое количество исходного реагента А, превращенного в продукт D по побочной реакции.

Правило селективности: сумма селективностей превращения сырья по всем направлениям должна быть равна 1 или 100%.

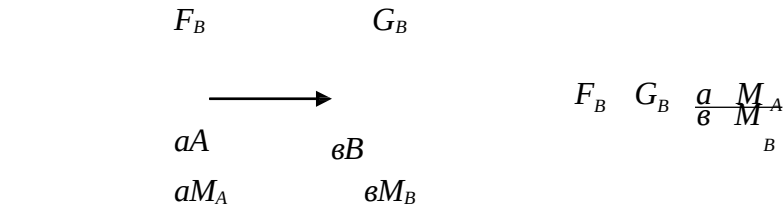
$$\sum S_i = S_B + S_1 + \dots + S_n = 1 = 100\%$$

При составлении материального баланса могут быть обнаружены потери, в таких случаях селективность процесса по основной реакции считается по формуле:

$$S_B = \frac{F_B}{F - P - \dot{I}};$$

где P – потери сырья в весовых единицах.

Величины F_B (т.е. количества сырья, превращенного в продукт В) нет в материальном балансе, и ее рассчитывают по уравнению реакции, исходя из количества образующегося продукта:



В отдельных случаях, когда сырье представляет собой сложную смесь (например, газойль в процессе каталитического крекинга), селективность рассчитывают как отношение количества целевого продукта к сумме всех полученных продуктов. Так для приведенных выше параллельных реакций селективность

$$S_B = \frac{G_B}{G^B + G^D} ;$$

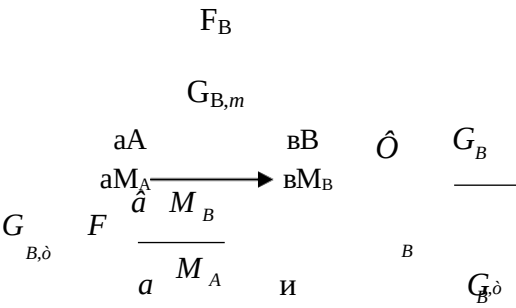
Дифференциальная (мгновенная) селективность измеряется отношением скорости образования целевого продукта к скорости потребления исходного реагента на образование всех продуктов реакции, и для приведенных выше параллельных реакций

$$S_{B, \text{диф}} = \frac{r_1}{r^1 + r^2} ,$$

где r_1 и r_2 - скорости образования продуктов В и D соответственно.

3. *Выход продукта* - характеризует эффективность проведения процесса с точки зрения получения продукта реакции. Это далеко не однозначное понятие. Иногда под выходом понимают абсолютное количество полученного продукта (в килограммах, моль или кмоль). В технологических расчетах чаще его выражают в долях единицы или в процентах от сырья. Кроме того, выход применяют для характеристики систем разного масштаба: только реакционного аппарата (химический выход); какого-либо узла производства или технологической схемы в целом, когда учитывают не только расход сырья на химические реакции, но и различные потери (технологический выход).

Химический выход продукта Φ - это отношение фактически полученного количества продукта к его теоретическому (максимально возможному) количеству, рассчитанному по стехиометрическому уравнению основной реакции. Так применительно к реакции:



Для простых необратимых реакций максимально возможный выход на пропущенное сырье равен единице, то есть все исходное сырье может быть превращено в целевой продукт. Для обратимых реакций, в которых исходное вещество превращается в продукт не полностью, вводят понятие равновесного выхода:

$$\Phi_B^P = \Phi_{B \text{ теор}} \cdot X^P$$

где X^P - равновесная степень превращения сырья.

Равновесная степень превращения сырья является функцией константы равновесия и зависит от условий процесса, в частности, от температуры, давления, разбавления сырья

инертным газом, соотношения реагирующих компонентов. Это максимально возможная степень превращения сырья в обратимых процессах, которая может быть достигнута в конкретных условиях их осуществления. Значения равновесной степени превращения сырья для многих промышленных химико-технологических процессов можно найти в справочной литературе.

4. *Расходные коэффициенты* – количества израсходованного сырья, материалов, энергии на производство единицы продукта. Их размерность кг/т, м³/т, кВт·ч/т, МДж/т и т.д. Расходные коэффициенты показывают количественные затраты на производство продукта, но не характеризуют эффективность использования расходуемых компонентов. Их применяют в расчетах и для сопоставления аналогичных процессов.

$$K_{расх} = \frac{E_{пр}}{G_{ед}}$$

Если при получении продукта (G_{вт}) происходят потери (а), то его количество определяется по формуле:

$$G_{в} = \frac{G_{вт}}{1 - a}$$

5. *Производительность* – характеризует эффективность работы отдельных аппаратов, цехов или завода в целом. Производительность – это количество выработанного продукта или переработанного сырья в единицу времени.

$$\dot{G} \quad \text{или} \quad \dot{F}$$

где G - количество выработанного продукта,
F – количество переработанного сырья,
- время.

Производительность измеряется в кг/час, м³/ч, т/сут., тыс. т/год и т.д.
Максимально возможная для данного агрегата производительность (проектная) называется *мощностью*.

6. *Интенсивность* - служит для сравнения эффективности работы аппаратов различного устройства и размеров, в которых протекают одни и те же химико-технологические процессы. Интенсивность – это производительность, отнесенная к какой-либо величине, характеризующей размеры аппарата - его объему, площади поперечного сечения:

$$\frac{\dot{G}}{V} \quad \text{или} \quad \frac{\dot{G}}{S}$$

где V - объем аппарата (реактора),
S - площадь поперечного сечения аппарата.

Интенсивность может измеряться количеством продукта, полученного в единицу времени с единицы объема аппарата (например, кг/ч м³) или с единицы сечения аппарата (например, т/сут. м²).
При проектировании промышленного процесса интенсивность задается в проектном задании по аналогии с действующими производствами. Для новых процессов величина интенсивности определяется расчетным путем из экспериментального баланса, составленного по результатам работы опытно-промышленной установки. Используя значения производительности и интенсивности процесса, рассчитывают суммарную величину объема или площади поперечного сечения реакторов:

$$V \frac{\ddot{I}}{\ddot{E}} \quad \text{или} \quad S \frac{\ddot{I}}{\ddot{E}} .$$

Зная объем V_1 , или площадь поперечного сечения S_1 стандартного для данного производства реактора, можно посчитать число реакторов:

$$n \frac{V}{V_1} \quad \text{или} \quad n \frac{S}{S_1} .$$

При анализе работы каталитических реакторов принято относить производительность аппарата в целом к единице объема или массы катализатора, загруженного в реактор. Такую величину, численно равную количеству продукта, полученного с единицы объема или массы катализатора, называют производительностью катализатора или его напряженностью.

Задания

1. Рассчитать количество C_4H_8 , которое получится при дегидрировании 600 кг бутана, если степень превращения C_4H_{10} 40%, а селективность 75%.
2. При превращении 960 кг этилена в процессе прямой гидратации получили 820 кг продуктов, в том числе 760 кг C_2H_5OH , 40 кг $(C_2H_5)_2O$, 10 кг CH_3CHO , 10 кг полимеров этилена. Рассчитать степень превращения этилена и селективности его превращения по различным направлениям.
3. Рассчитать количество метанола и формальдегида, полученные в результате реакции гидрирования CO , если в реактор подано 890 кг CO , степень его превращения составила 75%, а селективность образования метанола 70%.
4. Рассчитать степень превращения ц.гексана в процессе его дегидрирования до бензола, если в реактор подано 800 кг ц.гексана, получено 390 кг бензола, а селективность реакций дегидрирования - 80%. Потери составляют 2%.
5. В процессе прямой гидратации 1840 кг этилена получилось, 960 кг этилового спирта (C_2H_5OH), 100 кг диэтилового эфира $(C_2H_5)_2O$. Степень превращения этилена равна 0,85. Определить селективность реакций.
6. Определить количество бутилена, которое получится при дегидрировании 680 кг бутана, если степень превращения сырья – 60%, селективность образования бутилена – 80%.
7. При взаимодействии 120 кг этилена с водой образовалось 10,2 кг этанола и 1,2 кг диэтилового эфира. Определить выход этанола от равновесного, если при условиях в реакторе равновесный выход равен 10,8%.
8. При алкилировании 78 кг бензола пропиленом, взятым в количестве 21 кг, образовалось 30 кг изопропилбензола, 5,4 кг диизопропилбензола и 3 кг гексенов. Определить выход изопропилбензола в расчете на пропилен и бензол.
9. При дегидратации этилового спирта был получен диэтиловый эфир.

Степень превращения составила 0,6. Найти состав полученной реакционной смеси и выход продукта, если исходное количество спирта 18 моль.

10. При крекинге 3000 кг вакуумного дистиллята образовалось 200 кг бутиленов и 980 кг бензина. Определить выход бутиленов и бензина на пропущенное сырье.
11. Определить выход ацетиленов, если в процесс пиролиза было подано 890 кг метана, а получено 360 кг метана и 380 кг ацетиленов.
12. Рассчитать выход SO_2 при обжиге 1000 кг серного колчедана, содержащего 41% серы при влажности 7,4 %. В огарке содержится 0,5% серы.

Вопросы

1. Что характеризует селективность химических процессов?
2. Какие виды селективности химических процессов вы знаете?
3. Как определяется интегральная селективность?
4. Какая селективность зависит от скорости образования продуктов реакции?

5. Как определяется интегральная селективность, если сырье представляет собой сложную смесь?
6. В чем заключается главное правило селективности для параллельных реакций?
7. Как учитываются потери при расчете селективности?
8. Что характеризует выход продукта?
9. Что понимают под выходом продукта?
10. Для каких систем химических процессов применяют химический выход продукта?
11. Что учитывает технологический выход продукта?
12. Для простых необратимых реакций чему равен максимально возможный выход на пропущенное сырье?
13. От чего зависит равновесная степень превращения сырья?

Рекомендуемая литература

Основная литература:

1. Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки и специальностям / И. М. Кузнецова [и др.] ; под ред. Х. Э. Харлампиди. – Изд. 2-е, перераб. – Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2013. – 447 с.

Дополнительная литература:

1. Бесков, В. С. Общая химическая технология : учебник для вузов / В. С. Бесков. - Москва : ИКЦ "Академкнига", 2006. – 452 с.
2. Степовая, Н. А. Северо-Кавказский федеральный университет). Теоретические основы химической технологии : учеб. пособие : Направление подготовки 240100.62 - Химическая технология. Профиль подготовки -химическая технология неорганических веществ. Бакалавриат / Н. А. Степовая, Л. В. Пешкова, Л. А. Проскурнин ; Сев.-Кав. федер. ун-т. - Ставрополь :СКФУ, 2013. – 179 с.

Интернет-ресурсы:

1. <http://www.chem.msu.ru> – сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета.
2. <http://lib.muctr.ru> – сайт Информационно-библиотечного центра Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
3. <http://library.spbu.ru> – сайт научной библиотеки им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Практическое занятие № 3. Методика составления расчетного материального баланса химико-технологического процесса

Цель: Ознакомиться с понятием материального баланса. Изучить основные методики составления расчетного материального баланса химико-технологического процесса.

Формируемые компетенции

В результате изучения теоретического материала, относящегося к теме и решения типовых задач, происходит формирование следующих компетенций:

способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения (ПК-4)

Актуальность темы:

Знание методик составления и расчет материального баланса материального баланса является неотъемлемой частью любого проектирования химико-технологического процесса.

Теоретическое обоснование

1. Если производительность установки задается по готовому продукту, то первой задачей является нахождение производительности по сырью. Для этого используют такие данные, как производительность по целевому продукту G_B , степень превращения сырья в долях X_A , селективность превращения сырья в целевой продукт в долях S_B . Производительность установки по сырью определяется по формуле:

$$F = \frac{G_B \cdot M_A}{M_B \cdot X_A \cdot S_B} \quad (1)$$

где M_A, M_B - молекулярные массы сырья и целевого продукта. F, G_B - количество сырья и целевого продукта химически чистых.

Если готовый продукт и сырье содержат примеси, количество которых указано, то проводится предварительный расчет для определения количества химически чистого продукта, получаемого в процессе (G_B) и количества реального сырья, подаваемого на установку (F'):

$$G_B = \frac{G_{B1}}{B_1} \quad (2)$$

где G_{B1} – количество готового продукта с примесями;
 B_1 – содержание целевого компонента в целевом продукте;

$$F' = \frac{G_B \cdot M_A}{M_B \cdot X_A \cdot S_B \cdot a_1} \quad (3)$$

где a_1 – содержание основного вещества в реальном сырье;

Если в проектном задании указаны потери продукта в процессе ($a\%$), то получится его на установке должно больше, чем производительность установки по готовому продукту:

$$G_B' = \frac{G_B \cdot 100 \cdot a}{100} \quad (4)$$

В этом случае производительность установки по сырью считается, исходя из количества продукта с учетом потерь G_B' .

2. После определения производительности установки по сырью рассчитывается количество сырья, не вступившего в реакцию, и количество сырья, превращенного по побочным направлениям. Для этого используются значения конверсии сырья и селективностей его превращений по всем реакциям:

$$P_1 = P (1 - X_A) \quad (5)$$

$$F_{\text{цел.}} = (F - P) S_B \quad (6)$$

$$F_1 = (F - P) S_1 \quad (7)$$

$$F_2 = (F - P) S_2 \quad (8)$$

$$F_3 = (F - P) S_3 \quad (9)$$

где F - сырье, поданное на установку, P

- сырье, не вступившее в реакцию;

$F_{\text{цел.}}$ - сырье, превращенное в целевой продукт;

F_1, F_2, F_3 - сырье, превращенное по побочным реакциям.

Округление в расчетах должно быть проведено таким образом, чтобы «невязки» в этом балансе не было.

3. Расчет по уравнениям реакций на основании количеств сырья, превратившегося по всем направлениям, дает возможность определить количество вспомогательного сырья и всех продуктов реакций, из которых складываются продуктовые потоки. Расчет по каждой реакции заканчивается составлением баланса: масса веществ, вступивших в реакцию, должна быть равна массе веществ, полученных в результате реакции.

4. Составляется материальный баланс установки путем суммирования всех левых частей балансов по каждому превращению в приходную часть баланса и всех правых частей балансов по каждому превращению в расходную часть баланса. С учетом расходных коэффициентов на катализатор, воду, инертные газы и т.п. в материальный баланс вводятся количества вспомогательных реагентов.

5. Для составления материального баланса реактора пользуются балансами по каждому превращению. При формировании расходной и приходной частей баланса реактора добавляется циркулирующее сырье и побочные продукты реакции, циркуляция которых предусмотрена схемой.

6. Для самопроверки по данным составленного материального баланса считаются степень конверсии сырья и селективность его превращения по всем направлениям. Сумма селективностей по всем направлениям превращения сырья должна быть равна единице.

7. Балансы установки и реактора сводятся в таблицы, в которых должны быть приведены составы отдельных видов сырья и каждого продуктового потока.

8. Для составления расчетных балансов по процессам, имеющим сложный механизм, в проектное задание входят расходные коэффициенты по сырью, составы сырья, продуктов реакции и производительность.

По этим данным и рассчитываются сырьевые, продуктовые и циркуляционные потоки балансов.

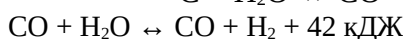
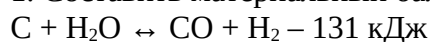
Вопросы и задания

Вопросы

1. Дать определение материального баланса.
2. Как составляется материальный баланс химико-технологического процесса?
3. Что представляет приходная и расходная части материального баланса?
4. В каких единицах сводится материальный баланс?
5. Методы составления материальных балансов.
6. Как составляется экспериментальный материальный баланс ?
7. Как составляется расчетный материальный баланс процесса?
8. Какие основные этапы методики составления расчетного материального баланса химико-технологического процесса?

Задания

1. Составить материальный баланс процесса газификации 1000 кг кокса, идущей по реакции:



В коксе содержится 3% масс. зольных примесей, степень превращения углерода в коксе – 0,98, выход оксида углерода – 0,90, массовое соотношение пар/кокс = 1,5.

2. Рассчитать материальный баланс процесса получения этилового спирта методом прямой гидратации этилена по следующим исходным данным: 1) производительность по товарному продукту спирту 4000-кг/ч; 2) содержание C_2H_5OH в товарном продукте 92%; 3) кроме C_2H_5OH в товарном продукте содержатся диэтиловый эфир, уксусный альдегид, полимеры этилена и вода; 4) потери спирта при выделении товарного продукта 1%; 5) степень превращения этилена 80%; 6) селективности превращения этилена: в этиловый спирт 93%, в диэтиловый эфир 4,0%, в уксусный альдегид и этан 1,4%, в полимеры этилена 1,6%; 7) состав сырья: этилена 98,5%, этана 1,5%; 8) мольное отношения $H_2O : C_2H_4$ в сырье 0,85 : 1.

9) степень превращения этилена за однократное контактирование в реакторе $X_A = 4\%$ или 0,04;

Рекомендуемая литература

Основная литература:

1. Общая химическая технология. Методология проектирования химико- технологических процессов : учебник для студентов вузов, обучающихся по химико- технологическим направлениям подготовки и специальностям / И. М. Кузнецова [и др.] ; под ред. Х. Э. Харлампики. – Изд. 2-е, перераб. – Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2013. – 447 с.

Практическое занятие № 4. Расчет материального баланса процесса получения этилового спирта методом прямой гидратации этилена

Цель: рассчитать материальный баланс процесса получения этилового спирта методом прямой гидратации этилена

Формируемые компетенции

В результате изучения теоретического материала, относящегося к теме и решения типовых задач, происходит формирование следующих компетенций:

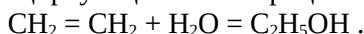
способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения (ПК-4)

Актуальность темы:

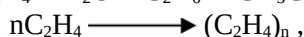
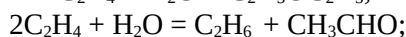
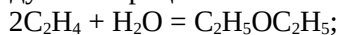
Этилен, является основным сырьем для многих химико-технологических производств. В данной работе рассматривается расчет материального баланса получения этилового спирта, который в настоящее время широко используется почти во всех отраслях промышленности.

Теоретическое обоснование

Это пример расчета материального баланса циркуляционного процесса. Основная реакция:

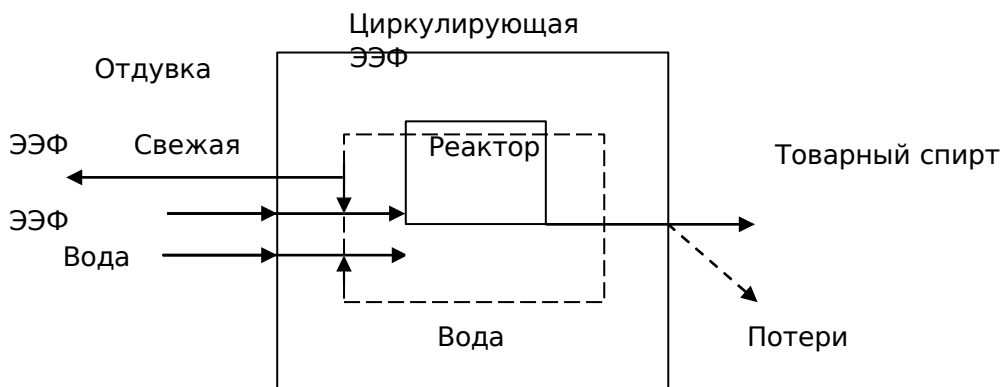


Наиболее существенный вклад в состав продуктов процесса вносят следующие побочные реакции:



Исходные данные для расчета:

- производительность по готовому продукту спирту $G_{\text{В1}} = 1000$ кг;
- содержание этилового спирта в готовом продукте $B_1 = 0,9$;
- кроме этилового спирта в готовом продукте содержатся жидкие продукты, полученные по побочным реакциям, и вода;
- потери спирта в отделении ректификации $a = 1\%$ или $0,01$;
- степень превращения этилена за однократное контактирование в реакторе $X_A = 4\%$ или $0,04$;
- степень использования сырья (этилена) $X'_A = 80\%$ или $0,8$;
- селективности превращения этилена: в спирт $S_B = 90\%$, в диэтиловый эфир $S_1 = 7,9\%$, в альдегид и этан $S_2 = 1,1\%$, в продукты полимеризации $S_3 = 1\%$;
- состав сырья: содержание этилена 98% , содержание этана 2% ;
- мольное отношение $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_4$ на входе в реактор равно $0,6 : 1$.



Материально-поточный граф получения этилового спирта

Расчет материального баланса проводится в соответствии с методикой, изложенной в разделе IV:

Количество спирта, находящееся в целевом продукте:

$$G_B = G_{\text{с}} \cdot \frac{1}{B_1} = \frac{1000 \cdot 0,9}{900 \text{ кг}} \quad (1)$$

Количество спирта, полученного в реакторе для обеспечения заданной производительности установки:

$$G_B' = \frac{G_B \cdot 100}{100} \cdot \frac{100}{100} = 909 \text{ кг} \quad (2)$$

Количество этилена, превратившегося в целевой продукт:

$$F_{\text{цел.}} = \frac{G_B'}{M_{\text{этилена}}} \cdot \frac{M_{\text{спирта}}}{100} = \frac{909 \cdot 28}{46} = 554 \text{ кг} \quad (3)$$

Количество превращенного по всем направлениям этилена:

$$F_{\text{пр}} = F_{\text{цел.}} + F_1 + F_2 + F_3 = 554 + 49 + 7 + 6 = 616 \text{ кг} \quad (4)$$

Количество этилена, прореагировавшего по побочным реакциям:

$$F_1 = F_{\text{пр}} \cdot S_1 : 100 = 616 \cdot 7,9 : 100 = 49 \text{ кг} \quad (5)$$

$$F_2 = F_{\text{пр}} \cdot S_2 : 100 = 616 \cdot 1,1 : 100 = 7 \text{ кг} \quad (6)$$

$$F_3 = F_{\text{пр}} \cdot S_3 : 100 = 616 \cdot 1,0 : 100 = 6 \text{ кг} \quad (7)$$

Баланс по превращенному этилену сводится для самоконтроля:

$$F_{\text{пр}} = F_{\text{цел.}} + F_1 + F_2 + F_3 = 554 + 49 + 7 + 6 = 616 \quad (8)$$

Количество этилена, поступающего на установку со свежим сырьем:

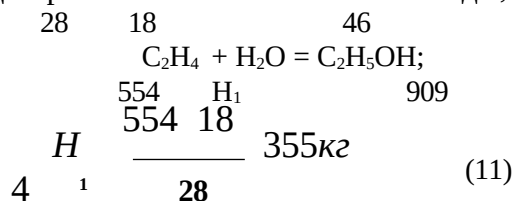
$$F_{\text{св}} = \frac{F_{\text{пр}}}{X_A} = \frac{616}{0,8} = 770 \text{ кг} \quad (9)$$

Количество этилена, теряемого с отдувкой:

$$F_{\text{отд}} = F_{\text{св}} - F_{\text{пр}} = 770 - 616 = 154 \text{ кг} \quad (10)$$

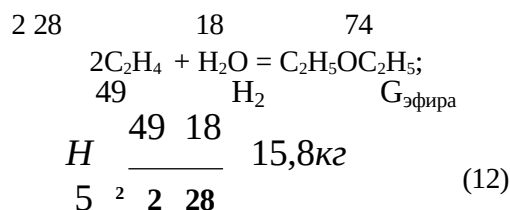
Из расчета по уравнениям реакций определяется количество воды, превратившейся по всем направлениям, и количества побочных продуктов, образовавшихся в процессе. Для самоконтроля по каждой реакции сводится баланс:

9.1. По основной реакции рассчитывается количество воды, превратившейся в спирт:



$$554 + 355 = 909$$

9.2. По первой побочной реакции рассчитываются количества израсходованной воды и полученного диэтилового эфира:



$$G_{\text{эфира}} = \frac{49 \cdot 74}{6} = 64,8 \text{ кг} \quad (13)$$

$$49 + 15,8 = 64,8$$

9.3. По второй побочной реакции рассчитываются количества израсходованной воды, полученных альдегида и этана:

$$2 \text{ C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{CHO};$$

$$7 \quad \text{H}_3 \quad G_{\text{альдегида}} \quad G_{\text{этана}}$$

$$H = \frac{7 \cdot 18}{2 \cdot 28} = 2,3 \text{ кг} \quad (14)$$

$$G_{\text{альдегид}} = \frac{7 \cdot 44}{8 \cdot 2} = 5,5 \text{ кг} \quad (15)$$

$$28$$

$$G_{\text{этана}} = \frac{7 \cdot 30}{9} = 3,8 \text{ кг} \quad (16)$$

$$2 \cdot 28$$

$$7 + 2,3 = 5,5 + 3,8;$$

Количество прореагировавшей в процессе воды:

$$F_{\text{H}_2\text{O}, \text{пр}} = H_1 + H_2 + H_3 = 255 + 15,8 + 2,3; \quad (17)$$

$$F_{\text{H}_2\text{O}, \text{пр}} = 373,1 \text{ кг.}$$

9.4. Количество образовавшихся полимеров равно количеству этилена, израсходованного по третьей побочной реакции:

$$G_{\text{полимер}} = F_3 = 6 \text{ кг}; \quad (18)$$

Количество этана, поступающего со свежим сырьем:

$$F_{\text{этана}} = \frac{F_{\text{св}} \cdot 0,02}{10} \cdot \frac{770 \cdot 0,02}{0,98} = 15,7 \text{ кг} \quad (19)$$

$$0,98$$

Количество свежей этан-этиленовой фракции, введенной в реактор: $F_{\text{фр.}} =$

$$F_{\text{св.}} + F_{\text{этана}} = 770 + 15,7 = 785,7 \text{ кг} \quad (20)$$

Количество и состав отдуваемой этан-этиленовой фракции:

$$F_{\text{отд.фр.}} = F_{\text{отд.}} + F_{\text{этана}} + G_{\text{этана}} \quad (21)$$

$$F_{\text{отд.фр.}} = 154 + 15,7 + 3,8 = 173,5 \text{ кг}$$

Содержание этана в отдуваемом газе:

$$B_{\text{этана}} = \frac{F_{\text{этана}} + G_{\text{этана}}}{F_{\text{отд.фр.}}} = \frac{11 + 15,7 + 3,8}{173,5} = 11,3\% \quad (22)$$

13. Количество воды, находящейся в спирте как примесь:

$$F_{\text{H}_2\text{O}, \text{сп}} = G_{\text{В1}} - G_{\text{В}} - G_{\text{эфира}} - G_{\text{альдегида}} - G_{\text{полимера}} \quad (23)$$

$$F_{\text{H}_2\text{O}, \text{сп}} = 100 - 900 - 64,8 - 5,5 - 6 = 23,7 \text{ кг} \quad (25)$$

Количество воды, необходимое для образования продуктов установки:

$$F_{H_2O} = F_{H_2O, np} + F_{H_2O, cn} = 373,1 + 23,7 = 396,8 \text{ кг} \quad (24)$$

Материальный баланс установки сводится в таблицу.

Таблица 1 – Материальный баланс установки

№ п/п	Компонент	Масса, кг	% масс. во фракции	% масс. по балансу
1	2	3	4	5
Приход				
1	Этан-этиленовая фракция	785,7	100,0	66,5
	- C ₂ H ₄	770	98	
	- C ₂ H ₆	15,7	2,0	
2	Вода	396,8		33,5
	Итого:	1182,5		100,0
Расход				
1	Товарный спирт	1000	100,0	84,5
	- C ₂ H ₅ OH	900	90,0	
	- (C ₂ H ₅) ₂ O	64,8	6,5	
	- CH ₃ CHO	5,5	0,5	
	- (C ₂ H ₄) _n	6,0	0,6	
	- H ₂ O	23,7	2,4	
2	Отдувка газа	173,5	100,0	14,7
	- C ₂ H ₄	154	88,7	
	- C ₂ H ₆	19,5	11,3	
3	Потери спирта	9		0,8
	Итого:	1182,5		100,0

II. Пример расчета материального баланса реактора

Для расчета материального баланса реактора необходимо учесть степень превращения этилена за однократное контактирование, количество циркулирующего газа и мольное отношение H₂O : C₂H₄, на входе в реактор.

1. Количество этилена, поступающего в реактор:

$$F_{\text{этилена}} = \frac{F_{\text{св}} \cdot F_{\text{отд}}}{X_A} = \frac{12 \cdot 770}{0,04} = 15400 \text{ кг} \quad (1)$$

где F_{св} – F_{отд} – количество превращенного этилена.

2. Количество воды, поступающей в реактор:

$$F_{\text{воды}} = \frac{F_{\text{этилена}}}{0,6} \cdot \frac{M_{\text{воды}}}{M_{\text{этилена}}} = \frac{15400}{0,6} \cdot \frac{18}{28} = 5940 \text{ кг} \quad (2)$$

3. Состав этан-этиленовой фракции на входе в реактор рассчитывается, исходя из следующих соображений:

В реактор поступает свежий этилен в количестве 770 кг, этан в количестве 15,7 кг и циркуляционный газ. Количество этилена, поступающего с циркуляционным газом:

$$F_{\text{ц. этилена}} = F_{\text{этилена}} - F_{\text{св}} = 15400 - 770 = 14630 \text{ кг} \quad (3)$$

Состав циркуляционного газа соответствует составу отдуваемого газа. Количество циркуляционного газа:

$$F_{\text{ц. газа}} = \frac{F_{\text{ц. этилена}}}{1} \cdot \frac{B_{\text{этана}}}{1} = \frac{14630}{0,887} = 16494 \text{ кг} \quad (4)$$

С циркуляционным газом поступает этан в количестве:

$$F_{\text{ц. этана}} = F_{\text{газа}} - F_{\text{этилена}} \quad (5)$$

$$F_{\text{ц. этана}} = 16494 - 14630 = 1864 \text{ кг}$$

Состав этан-этиленовой фракции на входе в реактор приведен в таблице.

Таблица 2 – Состав этан-этиленовой фракции, поступающей в реактор

Компонент фракции	Содержание в свежей фракции, кг	Содержание в циркуляционном газе, кг	На входе в реактор	
			кг	% масс.
1	2	3	4	5
Этилен	770	14630	15400	89,1
Этан	15,7	1864	1879,7	10,9
Итого:	785,7	16494	17279,7	100,0

4. Состав продуктов, выводимых из реактора, определяется, исходя из следующих соображений:
количества диэтилового эфира, альдегида, полимеров приведены в расходной части материального баланса установки. Количество спирта $G' = 909$ кг. Количество выводимой воды равно количеству воды, поступившей в реактор, за вычетом воды, вступившей в реакцию. Количество этилена, выходящего из реактора, равно количеству введенного за вычетом вступившего в реакцию. Количество этана равно количеству поступившего в реактор плюс полученного по второй побочной реакции.
Материальный баланс реактора сводится в таблицу.

Таблица 3 – Материальный баланс реактора

Приход				Расход			
№ п/п	Компонент	кг	% масс.	№ п/п	Компонент	кг	% масс.
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	C ₂ H ₄	15400	66,3	1.	C ₂ H ₅ OH	909	3,9
2.	C ₂ H ₆	1879,7	8,1	2.	(C ₂ H ₅) ₂ O	64,8	0,3
3.	H ₂ O	5940	25,6	3.	CH ₃ CHO	5,5	0,02
				4.	(C ₂ H ₄) _n	6	0,03
				5.	H ₂ O	5566,9	24,0
				6.	C ₂ H ₄	14784	63,65
				7.	C ₂ H ₆	1883,5	8,1
Итого:		23219,7	100,0	Итого:		23219,7	100,0

Для проверки правильности расчета по данным таблицы материального баланса установки рассчитывается степень превращения сырья, селективности образования различных продуктов, и результат сверяется с данными, приведенными в задании.

Задания

1. Рассчитать материальный баланс процесса алкилирования бензола пропиленом по следующим исходным данным: 1) производительность по товарному продукту изопропилбензолу 5000-кг/ч; 2) содержание C₆H₅C₃H₇ в товарном продукте 90%; 3) кроме C₆H₅ C₃H₇ в товарном продукте содержатся диизопропилбензол, триизопропилбензол, полимеры пропилена; 4) потери изопропилбензола при выделении товарного продукта 2%; 5) степень превращения пропилена 80%; 6) селективности превращения пропилена: в изопропилбензол 93%, в диизопропилбензол 4,6%, триизопропилбензол 1,2%, в полимеры пропилена 1,2%; 7) состав сырья: пропилен 98%, пропана 2%; 8) мольное отношения C₆H₆ : C₂H₄ в сырье 5 : 1.
2. Составить материальный баланс процесса паровой конверсии метана
- $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 - 206,4 \text{ кДЖ}$
- Если степень превращения CH₄ равна 0,95, мольное соотношение H₂O / CH₄ – 3. Расчет вести на 1000 м³ исходной парогазовой смеси.

Вопросы

1. Методы составления материальных балансов.
2. Как составляется экспериментальный материальный баланс ?
3. Как составляется расчетный материальный баланс процесса?
4. Какие основные этапы методики составления расчетного материального баланса химико-технологического процесса?

Рекомендуемая литература

Основная литература:

1. Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки и специальностям / И. М. Кузнецова [и др.] ; под ред. Х. Э. Харлампиди. – Изд. 2-е, перераб. – Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2013. – 447 с.

Дополнительная литература:

1. Бесков, В. С. Общая химическая технология : учебник для вузов / В. С. Бесков. - Москва : ИКЦ "Академкнига", 2006. – 452 с.
2. Степовая, Н. А. Северо-Кавказский федеральный университет). Теоретические основы химической технологии : учеб. пособие : Направление подготовки 240100.62 - Химическая технология. Профиль подготовки -химическая технология неорганических веществ. Бакалавриат / Н. А. Степовая, Л. В. Пешкова, Л. А. Проскурнин ; Сев.-Кав. федер. ун-т. - Ставрополь :СКФУ, 2013. – 179 с.

Интернет-ресурсы:

3. <http://www.chem.msu.ru> – сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета.
4. <http://lib.muctr.ru> – сайт Информационно-библиотечного центра Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
5. <http://library.spbu.ru> – сайт научной библиотеки им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Практическое занятие № 5. Расчет материальных и тепловых балансов

Цель: рассчитать материальный баланс процесса получения этилового спирта методом прямой гидратации этилена

Формируемые компетенции

В результате изучения теоретического материала, относящегося к теме и решения типовых задач, происходит формирование следующих компетенций:

способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения (ПК-4)

Актуальность темы Знание методик составления и расчет материального баланса материального баланса является неотъемлемой частью любого проектирования химико- технологического процесса.

Теоретическое обоснование

Ниже изложены расчеты материального теплового баланса. Составить материальный баланс печи для сжигания серы производительностью 60 т/сут. Степень окисления серы 0,95 (остальная сера возгоняется и сгорает вне печи). Коэффициент избытка воздуха $\alpha=1,5$. Расчет следует вести на производительность печи по сжигаемой сере в килограммах в час.

Процесс горение серы описывается уравнением реакции:



Коэффициент избытка воздуха (кислорода) показывает отношение практически подаваемого в печь воздуха к теоретически необходимому согласно уравнению реакции. Производительность печи равна

$$\frac{60}{24} = 2,5 \text{ (т / ч)}, \text{ или } 2500 \text{ кг / ч серы.}$$

Количество серы, окисленной до SO_2 составляет $2500 \cdot 0,95 = 2375 \text{ кг}$. В виде паров неокисленной серы осталось $2500 - 2375 = 125 \text{ кг}$. На окисление израсходовано:

$$V_{O_2} = \frac{17 \cdot 2375}{32} = 1249,2 \text{ м}^3$$

а с учетом коэффициента избытка воздуха:

$$17 \cdot 1,5 \cdot \frac{2375}{32} = 2493,75 \text{ м}^3, \text{ или } 2500 \cdot \frac{32}{22,4} = 3562,5 \text{ кг}$$

С кислородом поступает азот:

$$\begin{array}{rcl}
 & 19 & V \\
 & \hline
 N_2 & 21 & \\
 & & 22,4
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{rcl}
 2500 & 79 & \\
 9381,25 \text{ м}^3, & \text{или} & 9450 \text{ 28} \\
 & & 11726,5 \text{ кг.}
 \end{array}$$

В результате реакции образовалось оксида серы (IV):

$$\begin{array}{rcl}
 2375 & 64 & \\
 \hline
 V & & S \\
 20 & 32 & 2 \\
 & & 64
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{rcl}
 4750 \text{ кг, или} & 21 & 4750 \text{ 22,4} \\
 & & 1662,5 \text{ м}^3.
 \end{array}$$

Неизрасходованного кислорода осталось:

$$\begin{array}{rcl}
 1670 & 0,5 & 831,25 \text{ м}^3, \\
 \text{или} & & 835 \text{ 32} \\
 & & 1187,5 \text{ кг.} \\
 & & \hline
 & & 22 \\
 & & 22,4
 \end{array}$$

Полученные данные сводим в таблицу 1.

Таблица 1 – Материальный баланс печи для сжигания серы в час

Приход			Расход		
Исходные вещества	кг	м ³	Исходные вещества	кг	м ³
S	2500		S	25	
O ₂	3562,50	2493,75	SO ₂	4750	1662,5
N ₂	11726,50	9381,25	O ₂	1187,5	831,25
			N ₂	11726,5	9381,25
Итого:	17789,00	11875,00	Итого:	17789,0	11875,00

Если при расчете материального баланса масса исходных веществ не будет равна массе

конечных ($G_{\text{прих}}$ $G_{\text{расх}}$), то вычисляют невязку баланса (H_6). Она определяется отношением

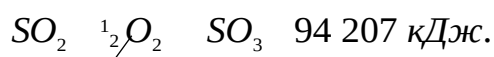
разницы масс веществ прихода и расхода ($G_{\text{прих}}$ $G_{\text{расх}}$) к массе веществ прихода ($G_{\text{прих}}$) и выражается в процентах. Если невязка баланса превышает 0,5 %, то расчеты следует проверить.

Определить тепловой баланс контактного аппарата для частичного окисления SO₂ производительностью 25 000

м³/ч, если состав газовой смеси в объемной доле следующий: SO₂ 0,09, O₂ 0,11; N₂ 0,80; степень

окисления – 88. Температура входящего газа 460

°С, выходящего 580 °С; средняя теплоемкость смеси (условно считаем неизменной) $c=2,052$ кДж/м³·град. Принимаем, что потери теплоты в окружающую среду составляют 5 % прихода теплоты. Рассчитать теплоту, которая отводится из аппарата за счет его охлаждения.



Состав газа приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Материальный баланс окисления оксида серы (IV)

Исходный газ		Входящий газ	
назначени е	м ³	назначение	м ³
SO ₂	25 000·0,09=2250	SO ₃	2250·0,88=1980
		SO ₂	2250-1980=270
N ₂	25 000·0,80=20000	N ₂	20 000
O ₂	25 000·0,11=2750	O ₂	2750-1980/2=1760
Итого:	25 000	Итого:	24 010

1. Приход теплоты. Физическая теплота газа:

$$Q_1 \quad 25\,000 \quad 2,052 \quad 460 \quad 23000000 \text{ кДж.}$$

Теплота реакции:

$$\begin{aligned}
 & \text{_____} \quad 23Q \quad 94207 \quad \frac{2250}{22,4} \quad 0,88 \quad 8327225,7 \text{ кДж;} \\
 & Q_{\text{прихода}} \quad 31327225,7 \text{ кДж.}
 \end{aligned}$$

2. Расход теплоты. Теплота, уносимая отходящими газами:

$$Q_3 \quad 24010 \quad 2,052 \quad 580 \quad 28575741 \text{ кДж;}$$

$$Q_{\text{потерь}} \quad 31327225,7 \quad 0,05 \quad 1566361,5 \text{ кДж;}$$

$$Q_{\text{расхода}} \quad 30142102,5 \text{ кДж.}$$

Следовательно, необходимо отвести теплоты:

$$Q_{\text{прихода}} \quad Q_{\text{расхода}} \quad 31327225,7 \quad 30142102,5 \quad 1185123,2 \text{ кДж.}$$

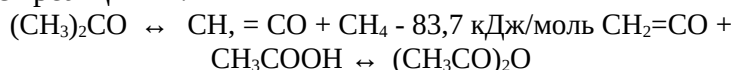
Вопросы и задания

Задания

1. Плотность стирола $\rho_{20}^{20} = 0,906$. Теплоемкость стирола при 20°C – 1.742 кДж/(кг°C), при 145°C – 2,479 кДж/(кг°C). Рассчитать объем полимеризатора и составить тепловой баланс на 1 т исходного стирола при коэффициенте заполнения реактора = 0,65 и рабочем объеме аппарата на 1,8 м³.

2. Подсчитать тепловой баланс контактного аппарата для частичного окисления 50г производительностью 25000 м³/ч, если состав газовой смеси: 3Ог — 9% (об.); О₂—11% (об.); N₂ — 80% (об.). Степень окисления 88%. Температура входящего газа 460°C; выходящего — 580°C. Средняя теплоемкость смеси (условно считаем ее неизменной): $c = 2.052 \text{ кДж/(м}^3\text{-°C)}$. Потери теплоты в окружающую среду принимаем 5% от прихода теплоты.

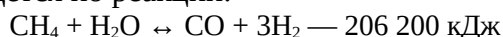
3. Составить тепловой баланс (на 1 ч работы) стадии пиролиза при производстве уксусного ангидрида из ацетона. Исходные данные: стадии производства уксусного ангидрида из ацетона описываются реакциями:



Производительность по уксусному ангидриду 24 т/сутки, температура пиролиза 800 °С. Степень превращения ацетона в кетен за один проход $X = 0,25$. Теплота испарения ацетона 553,5 кДж/кг. Теплоемкость: ацетона при 20 °С 2,09 кДж/кг, реакционной смеси при 800 °С

— 2,26 кДж/кг. Рассчитать количество природного газа (с содержанием CH_4 — 98% и N_2 — 2%) с теплотворной способностью для чистого метана 890310 кДж/кмоль.

4. Подсчитать тепловой баланс реактора для получения водорода каталитической конверсией метана. Расчет вести на 1000 м³ H_2 . Потери теплоты в окружающую среду примем 6% от прихода теплоты. Расчет ведется по реакции:



Исходные данные: CH_4 : $\text{H}_2\text{O} = 1:2$. Температура поступающих в реактор реагентов 105°С; температура в зоне реакции 900°С.

Теплоемкости в кДж/(кмоль°С):

	CH_4	H_2O	CO	H_2 100°С
	36,72	33,29	28,97	29,10
900°С	—	38,14	31,36	29,9

5. Составить тепловой баланс на получение 1000 м³ H_2 конверсией метана в одну стадию при 1000 °С:



6. Составить тепловой баланс процесса восстановления 1 т нитробензола чугунной стружкой. Степень восстановления 92%. В редуктор при 20 °С вводят 120 кг чугунной стружки, 20 кг H_2S и 290 кг 3% раствора анилина. Нагрев редуктора до 100 °С осуществляют острым паром. Затем процесс идет автотермически. Нитробензол вводят при 100 °С в количестве 1,1% от стехиометрического.

Вопросы

1. Какой закон лежит в основе составления теплового баланса?
2. Как составляется тепловой баланс для процессов непрерывного действия и периодического действия?
3. На каких данных основывается расчет теплового баланса?
5. Напишите основное уравнение теплового баланса.
6. Как можно рассчитать количества теплоты для каждого вещества, поступающего и выходящего из процесса?
7. По какой формуле может быть рассчитана суммарная теплота физических процессов?

Рекомендуемая литература

1. Бесков, В. С. Общая химическая технология : учебник для вузов / В. С. Бесков. - Москва : ИКЦ "Академкнига", 2006. — 452 с.
2. Степовая, Н. А. Северо-Кавказский федеральный университет). Теоретические основы химической технологии : учеб. пособие : Направление подготовки 240100.62 - Химическая технология. Профиль подготовки -химическая технология неорганических веществ. Бакалавриат / Н. А. Степовая, Л. В. Пешкова, Л. А. Проскурнин ; Сев.-Кав. федер. ун-т. - Ставрополь :СКФУ, 2013. — 179 с.

Интернет-ресурсы:

3. <http://www.chem.msu.ru> — сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета.
4. <http://lib.muctr.ru> — сайт Информационно-библиотечного центра Российского химико-

технологического университета им. Д.И. Менделеева.

5. <http://library.spbu.ru> – сайт научной библиотеки им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Практическое занятие № 6. Типовые технологические схемы. Анализ технологических схем

Цель: изучить понятие технологических схем в химико-технологическом процессе и уметь их анализировать

Формируемые компетенции

способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения (ПК-4)

Актуальность темы

Знание и умение анализировать типовые технологические схемы является неотъемлемой частью любого проектирования химико-технологического процесса.

Теоретическое обоснование

Химико-технологические объекты управления.

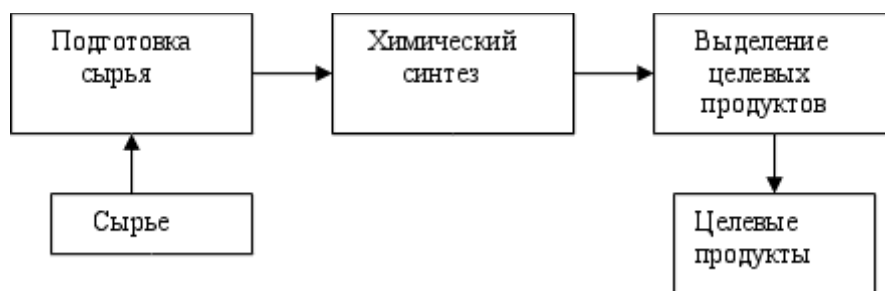
Определение ТОУ:

- *ТОУ* - это совокупность совместно функционирующих технологического оборудования и реализованного на нем технологического процесса.
- К *ТОУ* относят как отдельные технологические агрегаты и установки, реализующие локальный технологический процесс, так и целые производства (участки, цехи). Существуют «супер-ТОУ» - установки, включающие сотни технологических аппаратов (на нефтеперерабатывающих заводах).

Требования к ТОУ.

- Оборудование *ТОУ* должно быть полностью механизировано и должно безотказно работать в межремонтный период.
- *ТОУ* должен быть управляем, т.е. разделен на определенные зоны с возможностью воздействия на технологический режим в каждой из них изменением материальных и энергетических потоков.
- Возможность воздействия на характеристики оборудования.
- Возможность доступа обслуживающего персонала к местам установки датчиков, исполнительных механизмов, регулирующих органов.
- Число возмущающих воздействий должно быть сведено к минимуму, что возможно в результате установки: ресиверов; емкостей с мешалками; теплообменников, уменьшающих амплитуду и частоту изменения таких параметров, как *давление, состав, температура*.

Типовая схема технологического производства химических продуктов.



Типовая технологическая схема производства состоит из стадий подготовки сырья, химического синтеза, выделения и очистки целевых продуктов.

Классификация химико-технологических процессов и производств.

1. По тоннажу продукции и структуре ассортимента:

- *Крупнотоннажные* - ориентированные на продукцию конкретной, фиксированной номенклатуры с объемами выпуска: сотни - десятки тысяч тонн.
- *Малотоннажные* - ориентированные на выпуск продукции разнообразной и быстро меняющейся номенклатуры, с объемами выпуска: граммы - десятки тонн.

2. По характеру временного режима функционирования:

периодического действия - ТОУ, в которых аппараты (ТО) работают в циклическом режиме, а технологические процессы (ТП) представляют собой последовательность технологических и организационных операций, имеющих конечную продолжительность. Термину «*периодический процесс*», принятому в химической технологии соответствует общесистемный термин «*дискретный процесс*».

- *непрерывного действия* - ТОУ, в которых аппараты работают непрерывно, на вход аппарата непрерывно подаются исходные реагенты, на выходе аппарата непрерывно отводятся выходные продукты а технологический процесс ведется в установившемся режиме.
- *полунепрерывного действия* - ТОУ, в которых аппараты функционируют непрерывно только в пределах интервала времени, необходимого для переработки конечной порции сырья или промежуточного продукта. В этих пределах в аппараты непрерывно подаются исходные реагенты, а с выходов - непрерывно отводятся продукты. Технологические процессы ведутся в установившемся режиме. Между интервалами времени работы аппараты находятся в режиме ожидания.

3. По степени важности ТОУ в производстве.

- *Основные ТОУ* - ТОУ для реализации основных технологических процессов производства. К основным ТОУ относят процессы и оборудование для реализации стадий подготовки сырья, химического синтеза, разделения и очистки целевых продуктов.
- *Вспомогательные ТОУ* - к вспомогательным ТОУ относят процессы и оборудование для временного хранения исходных реагентов, промежуточных и конечных продуктов, осуществления транспортных операций.

4. По информационной емкости ТОУ:

Степень сложности ТОУ характеризуется информационной сложностью объекта, т.е. числом технологических параметров, участвующих в управлении.

Таблица 1 Классификация ТОУ по информационной емкости.

Информационная емкость объекта	Число параметров, участв. в управл.	Пример ТОУ
Минимальная	10 - 40	Насосная станция Резиносмеситель
Малая	41 - 160	Массообменная Колонна
Средняя	161 - 650	Установка первичной перегонки нефти
Повышенная	651 - 2500	Производство Этилена
Высокая	2500 и выше	Производство Технического углерода

5. По характеру параметров управления.

- **ТОУ с сосредоточенными параметрами** - ТОУ, в которых регулируемые параметры (в данный момент времени, в разных точках аппарата), имеют одно значение соответствующего параметра.
- **ТОУ с распределенными параметрами** - ТОУ, в которых значения параметров неодинаковы в различных точках объекта в данный момент времени. Большинство процессов химической технологии являются объектами с распределенными параметрами.

6. По типу технологического процесса.

- **Гидромеханические процессы** - процессы, осуществляющие перенос количества движения.
- **Тепловые процессы** - процессы переноса энергии в форме теплоты (теплопроводностью, конвекцией, излучением).
- **Массообменные процессы** - процессы перемещения вещества в пространстве за счет разности концентраций.
- **Механические процессы** - процессы переработки твердых материалов под действием механических сил (их измельчение и разделение по фракциям).
- **Химические процессы** - процессы, характеризующие образование новых, отличающихся от исходных по химическому составу или строению, веществ при сохранении общего числа атомов и изотопного состава.

Методика анализа технологических схем

1. Определение критерия эффективности

- **Для производств** - это, как правило, экономические критерии максимизации

прибыли или минимизации себестоимости продукции.

- **Для технологических процессов** - это технологические критерии максимизации качества или максимизации выхода целевого продукта.

2. Разработка математического описания процесса как объекта управления в статике и динамике.

- При разработке математического описания сложных ХТП стремятся к созданию наиболее простых моделей.
- Строят не полные и исчерпывающие мат. модели, а достаточные для решения задач управления.

3. Математическое моделирование и исследование статических режимов

- **Основные методы создания мат. описания для целей управления** - аналитические; статистические (регрессионные, методы группового учета аргументов); модели на основе нечетких методов.
- **Исследование статических характеристик ТОО**, на основании которого определяют:
 - Возможные диапазоны варьирования параметров при управлении;
 - Возможное число стационарных состояний процесса;
 - Анализ устойчивости стационарных состояний процесса;
 - Влияние основных режимных параметров на рабочие области ТОО;
 - Исследование нелинейности коэффициентов усиления и возможности линеаризации статических характеристик и т.д.

4. Построение информационной схемы ТОО.

Информационная схема ТОО - это схема, показывающая входные и выходные переменные ТОО и их связи.

Построение информационной схемы возможно на основе мат. описания (при разработке новых технологий)

или на основе информации по эксплуатации объекта (при модернизации системы управления).

5. Анализ информационной схемы.

Выполняется анализ информационной схемы на предмет классификации входных и выходных воздействий на следующие группы:

- Возможные возмущающие воздействия.
- Возможные управляющие воздействия.
- Наиболее целесообразные управляемые переменные.

Осуществляется выбор возможных каналов управления.

6. Математическое описание динамики ТОО.

- Составляется мат. описание динамики объекта по возможным каналам управления.
- Выполняется исследование динамики возможных каналов управления.
- Выполняется выбор наиболее целесообразных каналов управления.
- Составляется структурная схема системы управления.

7. Выбор параметров контроля, сигнализации и защиты.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте определение химико-технологическим объектам управления.
2. Перечислите общие требования к ТОО.
3. Что из себя представляет типовая технологическая схема?
4. Дайте классификацию химико-технологическим процессам в производстве.

5. Методика анализа технологических схем.

Рекомендуемая литература

- Степовая, Н. А. Северо-Кавказский федеральный университет). Теоретические основы химической технологии : учеб. пособие : Направление подготовки 240100.62 - Химическая технология. Профиль подготовки -химическая технология неорганических веществ. Бакалавриат / Н. А. Степовая, Л. В. Пешкова, Л. А. Проскурнин ; Сев.-Кав. федер. ун-т. - Ставрополь :СКФУ, 2013. – 179 с.

Интернет-ресурсы:

- <http://www.chem.msu.ru> – сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета.
- <http://lib.muctr.ru> – сайт Информационно-библиотечного центра Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
- <http://library.spbu.ru> – сайт научной библиотеки им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Практическое занятие № 7. Требования к сырью в химических производствах. Методы обогащения.

Цель: изучить основные требования к сырью в химических производствах, а так же рассмотреть основные принципы обогащения сырья.

Формируемые компетенции

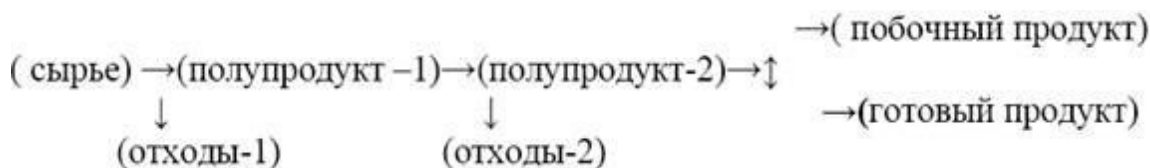
способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения (ПК-4)

Актуальность темы:

Сырье – это основной из элементов технологического процесса, который определяет в значительной степени экономичность процесса, выбор технологии.

Теоретическое обоснование

Упрощенно технологическую схему химического производства можно представить в виде:



В химическом производстве на различных стадиях переработки можно выделить следующие материальные объекты: исходное вещество или собственно сырье, промежуточные продукты (полупродукты), побочные продукты и отходы.

Сырьём называются природные или промышленные материалы, которые используются в производстве для получения промышленной продукции.

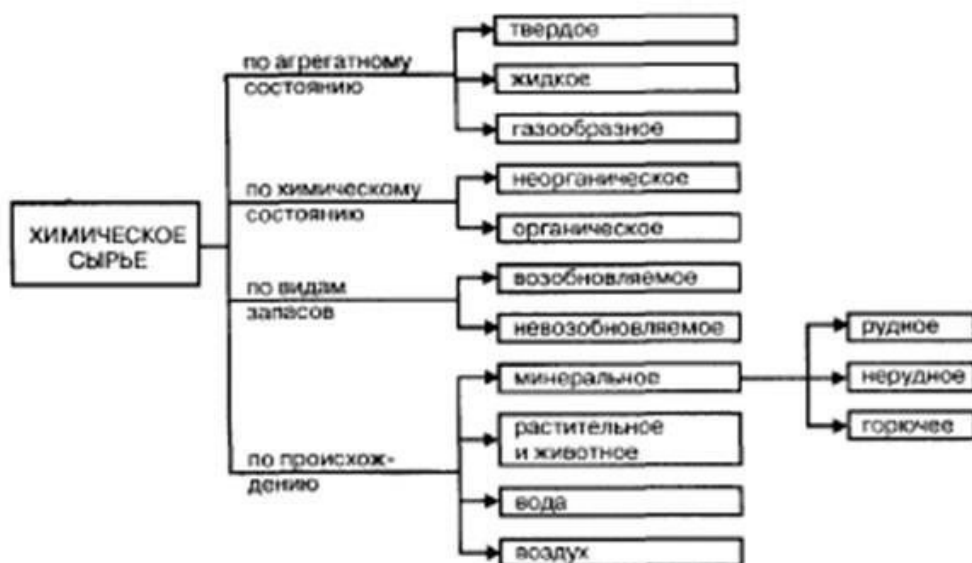
Сырье – это основной из элементов технологического процесса, который определяет в значительной степени экономичность процесса, выбор технологии.

СЫРЬЕМ называют исходные материалы, на получение и доставку которых был затрачен труд, и которые обладают поэтому стоимостью. Часто применяются несколько видов сырья.

Часто **готовый продукт одного производства** служит **сырьем или полупродуктом для другого**. Например, синтетический аммиак и азотная кислота (готовые продукты) могут служить сырьем для производства аммиачной селитры, а чугун – для выплавки стали.

Химическое сырье принято делить на:

- первичное (извлекаемое из природного источника);
- вторичное (промежуточные и побочные продукты);
- природное;
- искусственное (полученное в результате переработки природного сырья).



Всё химическое сырьё подразделяется на группы по происхождению, химическому составу, агрегатному состоянию, предназначению.

По своему происхождению сырьё делится на три группы:

- минеральное;
- растительное;
- животное.

В химическом производстве на различных стадиях переработки можно выделить следующие материальные объекты: исходные вещества или собственно сырьё, промежуточные продукты (полупродукты), побочные продукты, конечный целевой (готовый) продукт и отходы.

ПОЛУПРОДУКТОМ называется сырьё, подвергшееся обработке на одной или нескольких стадиях производства, но не потреблённое в качестве готового целевого продукта. Полупродукт, полученный на предыдущей стадии производства, может быть сырьём для последующей стадии, например в цепи превращений:

Каменный уголь – Обратный коксовый газ – Водород – Аммиак

ПОБОЧНЫМ ПРОДУКТОМ называется вещество, образующееся в процессе переработки сырья наряду с целевым продуктом, но не являющееся целью данного производства. Побочные продукты, образующиеся при добыче или обогащении сырья, называются **ПОПУТНЫМИ ПРОДУКТАМИ**.

ОТХОДАМИ ПРОИЗВОДСТВА называются остатки сырья, материалов и полупродуктов, образующихся в производстве и полностью или частично утративших свои качества.

Полупродукты, побочные продукты и отходы производства после предварительной обработки или без нее могут быть использованы в качестве сырья в других производствах. Например, оксид серы (IV) SO_2 является побочным продуктом при выплавке цветных металлов и промежуточным – при производстве серной кислоты. Серная кислота, будучи готовым продуктом сернокислотного производства, служит сырьём для производства минеральных удобрений (простого суперфосфата).

Сырьём для химической промышленности служат продукты горно-рудной, нефтяной, газовой, коксохимической, лесной и целлюлозно-бумажной отраслей промышленности, черной и цветной металлургии.

К веществам, используемым в качестве химического сырья, предъявляется ряд общих требований.

СЫРЬЕ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ДОЛЖНО ОБЕСПЕЧИВАТЬ:

- малостадийность производственного процесса;
- агрегатное состояние системы, требующее минимальных затрат энергии для создания оптимальных условий протекания процесса;
- минимальное рассеивание подводимой энергии;
- минимальные потери энергии с продуктами;
- возможно более низкие параметры процесса (температура, давление) и расход энергии на изменение агрегатного состояния реагентов и осуществление химико-технологического процесса;
- максимальное содержание целевого продукта в реакционной смеси.

До поступления на химическое производство минеральное сырье, как правило, подвергается предварительной обработке, после которой его состав и свойства удовлетворяли бы требованиям данного технологического процесса. Такая обработка состоит из совокупности механических, химических и физико-химических операций: измельчение, укрупнение, обезвоживание, обогащение или флотация.

ОБОГАЩЕНИЕ СЫРЬЯ. В химической промышленности стремятся применять концентрированное сырье, что дает возможность получать более дешевые продукты и более высокого качества.

ОБОГАЩЕНИЕ заключается в отделении полезных компонентов от примесей. Например, минерал фосфорит, который является сырьем для производства фосфорных удобрений, кроме полезного компонента – фосфата кальция – содержит кремнезем, глину и др. ненужные примеси. Обогащение заключается в отделении фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ от примесей.

Обогащение руды может производиться различными способами.

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ДРОБЛЕНИЕ, является одним из наиболее распространенных способов, основанным на различной твердости минералов. При дроблении более хрупкие компоненты измельчаются в большей степени, чем твердые. Затем мелкие частицы отсеиваются. Например, при обогащении фосфоритных руд фосфорит в виде крупных кусков, остается на грохоте (сите), а пустая порода (примеси) проходят через отверстия в нем.

ГРАВИТАЦИОННОЕ ОБОГАЩЕНИЕ основано на разной скорости оседания частиц различной плотности и размеров в потоке газа или жидкости, или в поле центробежной силы. К физико-химическим методам обогащения относится наиболее распространенный метод флотации. **ФЛОТАЦИЕЙ** (от floatation – всплывание) называется метод обогащения твердого сырья, основанный на различии в смачиваемости его компонентов.

Сущность флотации заключается в следующем: руду измельчают до пылевидного состояния и смешивают с водой, в которую добавляют специальные вещества – пенообразователи и др. Через полученную смесь – пульпу пропускают воздух, в результате чего образуется много воздушных пузырьков, к которым прилипают несмачивающиеся и плохо смачивающиеся (гидрофобные) частицы минерала и поднимаются вместе с пузырьками воздуха на поверхность, образуя пену. Смачивающиеся (гидрофильные) частицы минерала оседают на дно и удаляются из машины в виде шлама. Полезные минералы чаще всего находятся в пене. Пену собирают в отстойники, где она разрушается. На дне отстойников остаются частицы минерала. Отфильтрованный и высушенный осадок представляет собой концентрат.

Вопросы и задания

1. Дайте общее определение понятия сырьё?
2. Приведите классификацию сырья.
3. Какие виды сырья существуют?
4. Перечислите общие требования, предъявляемые к качеству сырья?
5. Перечислите основные способы обогащения сырья?

Рекомендуемая литература

- Бесков, В. С. Общая химическая технология : учебник для вузов / В. С. Бесков. - Москва : ИКЦ "Академкнига", 2006. – 452 с.
- Степовая, Н. А. Северо-Кавказский федеральный университет). Теоретические основы химической технологии : учеб. пособие : Направление подготовки 240100.62 - Химическая технология. Профиль подготовки -химическая технология неорганических веществ. Бакалавриат / Н. А. Степовая, Л. В. Пешкова, Л. А. Проскурнин ; Сев.-Кав. федер. ун-т. - Ставрополь :СКФУ, 2013. – 179 с.

Интернет-ресурсы:

- <http://www.chem.msu.ru> – сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета.
- <http://lib.muctr.ru> – сайт Информационно-библиотечного центра Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
- <http://library.spbu.ru> – сайт научной библиотеки им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Практическое занятие № 8. Использование воды в химической технологии.

Цель: изучить основные физические и физико-химические свойства и роль воды в химико-технологическом процессе.

Формируемые компетенции

способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения (ПК-4)

Актуальность темы:

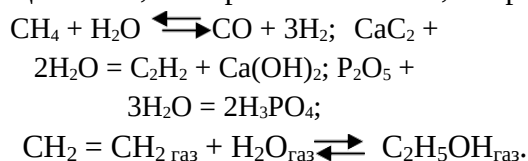
Вода – наиболее распространенное вещество на Земле. При этом основная масса воды сосредоточена в мировом океане, и это соленая вода, которая для промышленности практически непригодна без опреснения. Общая масса пресной воды на Земле составляет чуть больше 2,5 % масс. от мировых запасов (35 млн. км³). При этом почти 99 % пресной воды – это подземные воды и ледники вместе со снежным покровом. Химическое производство – одно из крупнейших потребителей воды. Этот факт объясняется рядом достоинств воды, из которых можно выделить следующие:

- наличие комплекса ценных физических свойств (высокая теплоемкость, малая вязкость, низкая температура кипения и др.);
- доступность и дешевизна;
- нетоксичность;
- удобство транспортировки и использования в производстве.

Теоретическое обоснование

В химической промышленности вода используется в следующих направлениях.

1. Для технологических целей в качестве:
 - растворителя, среды для проведения некоторых физических и механических процессов;
 - промывной жидкости для газов;
 - экстрагента и абсорбента;
 - для перекристаллизации;
 - для флотации;
 - катализатора или инициатора каталитического процесса (взаимодействие щелочных металлов и водорода с хлором, алкилирование на катализаторе Фриделя – Крафта проводят в присутствии следов воды).
 2. В качестве теплоносителя в виде горячей воды и перегретого водяного пара и хладоагента.
 3. В качестве сырья или реагента для производства разнообразной химической продукции.
- Примеры – синтезы водорода, ацетилен, минеральных кислот, спиртов:



Объемы потребления воды химическим производством зависят от типа производимой продукции и колеблются в широких пределах. Так для производства азотной кислоты требуется 200 т_{H2O} / т продукции, аммиака –

1500 т_{Н₂О} / т; капронового волокна – 2500 т_{Н₂О} / т, а на 1т перерабатываемой нефти тратится 85 т воды.

Колоссальный расход технологической воды с учетом большого объема загрязненных сточных вод требует рационального подхода к ее использованию в химической промышленности. Эти задачи решают следующими способами:

- разработкой научно обоснованных норм расхода на технологические нужды;
- максимально полного использования отходов;
- заменой, где возможно, водяного охлаждения на воздушное;
- организацией замкнутых бессточных производств и водооборотных циклов.

Критерием эффективности водооборотного цикла является коэффициент использования воды:

$$K_{\text{в}} = \frac{V_{\text{а}} - V_{\text{сб}}}{V_{\text{а}}} \quad (1)$$

где $V_{\text{а}}$ и $V_{\text{сб}}$ – объемы забираемой из источника свежей воды и сбрасываемой в водоем сточной воды соответственно. В химической промышленности этот коэффициент составляет 0,8–0,9.

Основные показатели качества воды для химической технологии

Вода, используемая в химической промышленности, должна удовлетворять по качеству определенным требованиям. Оно определяется совокупностью физических и химических характеристик, среди которых следует отметить следующие: *жесткость, окисляемость, pH, доля примесей.*

Жесткость воды определяется концентрацией катионов двухвалентных щелочноземельных металлов, главным образом, кальция и магния. Различают карбонатную и некарбонатную жесткость. Сумму карбонатной и некарбонатной жесткости называют общей. Карбонатной называют жесткость, обусловленную наличием двууглекислых (бикарбонатных) и углекислых (карбонатных) солей кальция и магния. Некарбонатной называют жесткость, обусловленную содержанием сульфатов, силикатов, нитратов кальция и магния.

Общая жесткость $J_0 = [\text{Ca}^{2+}]/20,04 + [\text{Mg}^{2+}]/12,16$, где 20,04 и 12,16 – эквивалентные массы соответственно Ca и Mg. Количество катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , эквивалентное содержанию гидрокарбонатов $\text{Me}(\text{HCO}_3)_2$, называется карбонатной жесткостью $J_{\text{к}}$.

Жесткость воды выражают в мг экв/л. Природные воды по величине их общей жесткости подразделяются на группы: мягкая (<4 мг экв/л), средней жесткости (4-8 мг экв/л), жесткая (8-12 мг экв/л), очень жесткая (>12 мг экв/л). Жесткость питьевой воды по действующему стандарту не должна превышать 7 мг экв/л, лишь в особых случаях допускается до 10 мг экв/л. Для производственных целей использование жесткой воды часто совсем недопустимо. Жесткая вода не пригодна для систем оборотного водоснабжения, для питания паровых котлов, для производства ряда химических продуктов.

Окисляемость указывает на содержание в воде растворенных органических и некоторых легко окисляющихся неорганических веществ (мг/л содержания молекул кислорода). Эта величина является важным гигиеническим показателем качества воды. Артезианские воды обычно имеют окисляемость, не превышающую 1-2 мг/л, а в поверхностных водоисточниках ее значение может достигать 10-12 мг/л. Резкое повышение окисляемости свидетельствует о загрязнении водного источника. Обычно окисляемость воды

определяют с помощью перманганата калия, однако при этом окисляется 50% органических веществ; наиболее полное их окисление (90 - 95%) достигается в случае применения бихромата калия. Этот показатель называют *химическим потреблением кислорода ХПК*.

Активная реакция воды характеризует ее *кислотность* или *щелочность* (рН). Она определяется присутствием в воде некоторых газов, таких как хлор, оксид углерода (II), гидрокарбонатов, силикатов, реже карбонатов и других, а также растворимых гуминовых кислот и веществ, вносимых в водоем промышленными стоками. Вода хозяйственно-питьевого назначения должна иметь рН 6,5-8,5. Такое требование связано с необходимостью удовлетворения физиологических потребностей человека и исключения коррозии материалов труб и сооружений.

Примеси в природных и сточных водах присутствуют во взвешенном, коллоидном или растворенном состоянии. Не допускается повышенное содержание в воде соединений железа, гидрокарбоната кальция, вызывающие зарастание коммуникаций. Растворенные газы, например, кислород и сероводород вызывают коррозию.

Классификация промышленных вод по целевому назначению

По целевому назначению воду делят:

1. хозяйственно-питьевая вода, а так же вода, используемая в пищевой и бродильной промышленности
2. вода для охлаждения оборудования
3. вода для паросилового хозяйства
4. вода для технологических целей предприятия
5. вода для заводнения нефтяных пластов.

В зависимости от назначения воды ее физические, химические и биологические показатели должны отвечать определенным требованиям: выбор источника водоснабжения, технологические процессы обработки воды, подбор и компоновка очистных сооружений.

Хозяйственно-питьевая вода. Основные требования – безвредность для организма человека, хорошие органолептические показатели, пригодность для хозяйственных нужд. Выбор источника в соответствии с ГОСТ 2761 – 57 «Источники центрального хозяйственно-питьевого водоснабжения. Правила выбора и оценки качества». Сухой остаток не должен превышать 100 мг/л, сульфатов не более 500 мг/л, хлоридов 350 мг/л. При отсутствии такого источника необходимо опреснение воды.

Требования к качеству воды должно соответствовать ГОСТ 2874 – 73. К числу таких требований – запах и привкус при температуре 20 С не более 2 баллов, цветность по платиново-кобальтовой шкале не более 20, прозрачность по шрифту не менее 30 см, по кресту – 300 см; мутность не более 2 мг/л, общая жесткость – 7 мг-экв/л. Содержание, не более свинца – 0,1; мышьяка – 0,05; фтора – 1,5, меди 3, цинка 5. Общее число бактерий, при посеве 1 мл неразбавленной воды, определяется числом колоний, после 24-часового выращивания при 37 С, не более 100, а число кишечных палочек в 1 литре воды – не более 3 (коли-титр не менее 300) рН от 6,5 до 9,5, при хлорировании воды должны отсутствовать хлорфенольные запахи. Этим же требованиям должна удовлетворять вода, применяемая в молочной и консервной промышленности.

В воде, используемой для сахарного производства, должны отсутствовать гниющие вещества, вызывающие брожение в диффузорах, количество солей должно быть минимальным, так как повышенная минерализация воды затрудняет варку и кристаллизацию сахара. В воде для пивоваренного производства важно отсутствие гипса, препятствующего

брожению солода. Вода для винокурного производства не должна содержать хлоридов кальция и магния, вредно отражающихся на жизнедеятельности дрожжей. Вода, используемая в крахмальном производстве, должна быть свободна от частиц травы, листьев и водорослей, иначе крахмал приобретает бурую окраску. Присутствие в воде грибов и железа вызывает желтую окраску крахмала.

Вода для сельскохозяйственных нужд. Содержание солей в поливных водах не должно превышать 1,5 г/л. Вода, используемая для водопоя животных должна отвечать требованиям, предъявляемых к воде для хозяйственно-бытовых целей. В местностях, где отсутствует питьевая вода, для водопоя животных допускается использовать воду с повышенной минерализацией.

Вода для охлаждения. Для обеспечения наилучшей теплоотдачи вода должна обладать возможно меньшей температурой, а поверхности теплообмена должны быть свободны от обрастаний и отложений. Причиной отложений является наличие в природной воде растворенных солей, взвешенных механических примесей. Особенно вредно присутствие бикарбоната кальция, который при нагревании воды до 50 – 60 С распадается и образует карбонат кальция, выпадающий в осадок. При этом взвешенные грубодиспергированные в воде вещества нежелательны, так как они образуют отложения, которые захватываются частицами выпадающих солей временной жесткости, увеличивая толщину накипи, еще более усугубляя условия теплообмена. Содержание железа не должно превышать 0,1 мг/л, она должна быть коррозионно не активной. Вода для охлаждения не должна вызывать биологического обрастания поверхностей, поскольку температурные условия интенсифицируют этот процесс.

Вода для паросилового хозяйства. Вода, используемая для питания паровых котлов, должна быть освобождена от солей жесткости, растворенного кислорода и взвешенных веществ.

Наличие кислот и кислорода приводит к коррозии внутренней поверхности котла.

К воде, используемой для технологических целей, предъявляют требования, в соответствии с технологическими особенностями производства. В зависимости от назначения различают воду:

- используемую для добычи, отмывки, гидротранспорта, сортировки материалов, обогащения полезных ископаемых.
- соприкасающуюся с продукцией
- входящую в состав продукта и сохраняющую свою индивидуальность или вступающую с ним в химическую реакцию.

В последних двух случаях, требования к воде могут быть выше, чем к хозяйственно-питьевой. Например, для текстильной и бумажной промышленности допускается небольшое количество хлоридов и органических веществ, но должны отсутствовать железо, марганец и кремнезем. Для шелкоткацких и шелкокрапильных фабрик требуется мягкая вода, не содержащая следов железа и органических веществ. В воде для кожевенного производства не должно быть гнилостных бактерий и грибов, уменьшающих прочность кожи.

Вода для заводнения нефтяных пластов. Вода не должна способствовать закупорке пор фильтрующей поверхности скважин и уменьшать пористость продукционного пласта за счет образования в нем нерастворимых соединений. Закупорка пор в основном обуславливается наличием в воде взвешенных веществ – допускается не более 1 мг/л, нефти – 1 мг/л, железа – 0,2 мг/л, образующего тончайшие суспензии. Уменьшению пористости пласта способствуют также бикарбонаты и кислород. При нагреве закачиваемой воды в пласте бикарбонаты

разлагаются яс выделением карбоната кальция. Кислород способен окислять содержащийся в пластовых водах сероводород и закисное железо с образованием осадков.

Воду, используемую в промышленности, подразделяют на *охлаждающую, технологическую и энергетическую* (рисунок 1).

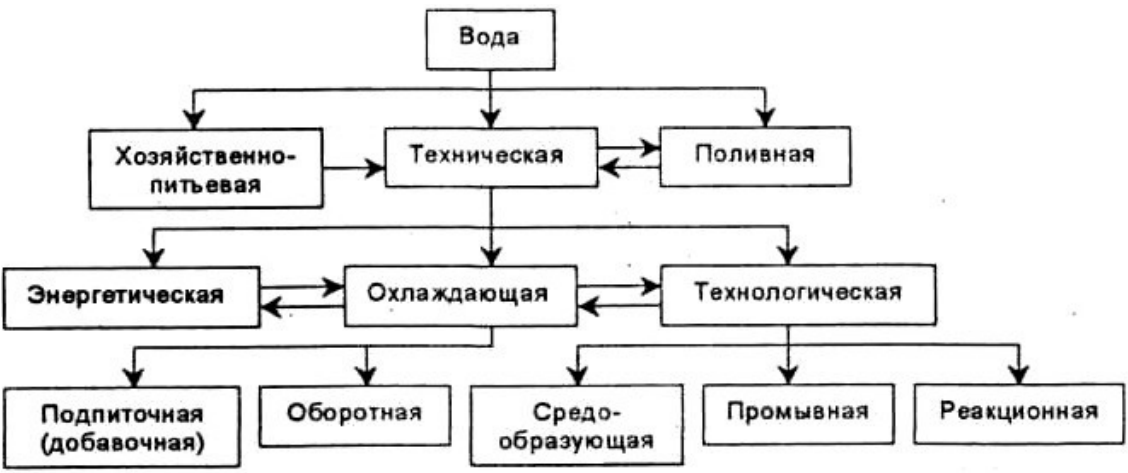


Рисунок 1 – Классификация воды по целевому назначению

Вода часто служит для охлаждения жидких и газообразных продуктов в теплообменных аппаратах. В этом случае она не соприкасается с материальными потоками и не загрязняется, а лишь нагревается. В промышленности 65-80% расхода воды потребляется для охлаждения. На крупных химических предприятиях потребление охлаждающей воды достигает 440 млн. м³/год. Суммарное количество воды, заключенной в системах охлаждения на предприятиях химической промышленности, составляет 20 млрд. м³/год.

Технологическую воду подразделяют на средообразующую, промывную и реакционную. *Средообразующую* воду используют для растворения, образования пульп при обогащении руд, гидротранспорте продуктов и отходов производства; промывную – для промывки газообразных (абсорбция), жидких (экстракция) и твердых продуктов и изделий; реакционную – в составе реагентов. Технологическая вода непосредственно контактирует с продуктами и изделиями.

Энергетическая вода потребляется для получения пара и нагрева оборудования, помещений, продуктов.

Качество воды, используемой для технологических процессов, должно быть выше, чем воды, находящейся в оборотных системах. В некоторых случаях требуется вода с содержанием солей менее 10-15 г/м³, жесткостью, не превышающей 4 мг экв/л и окисляемостью до 2 г О₂/м³.

Промышленная водоподготовка

Водоподготовкой называют комплекс мероприятий по улучшению качества воды для технологических целей. В нее включают операции по удалению механических примесей, умягчению, осветлению и дегазации. Наглядное представление о методах водоподготовки дает рисунок 2.

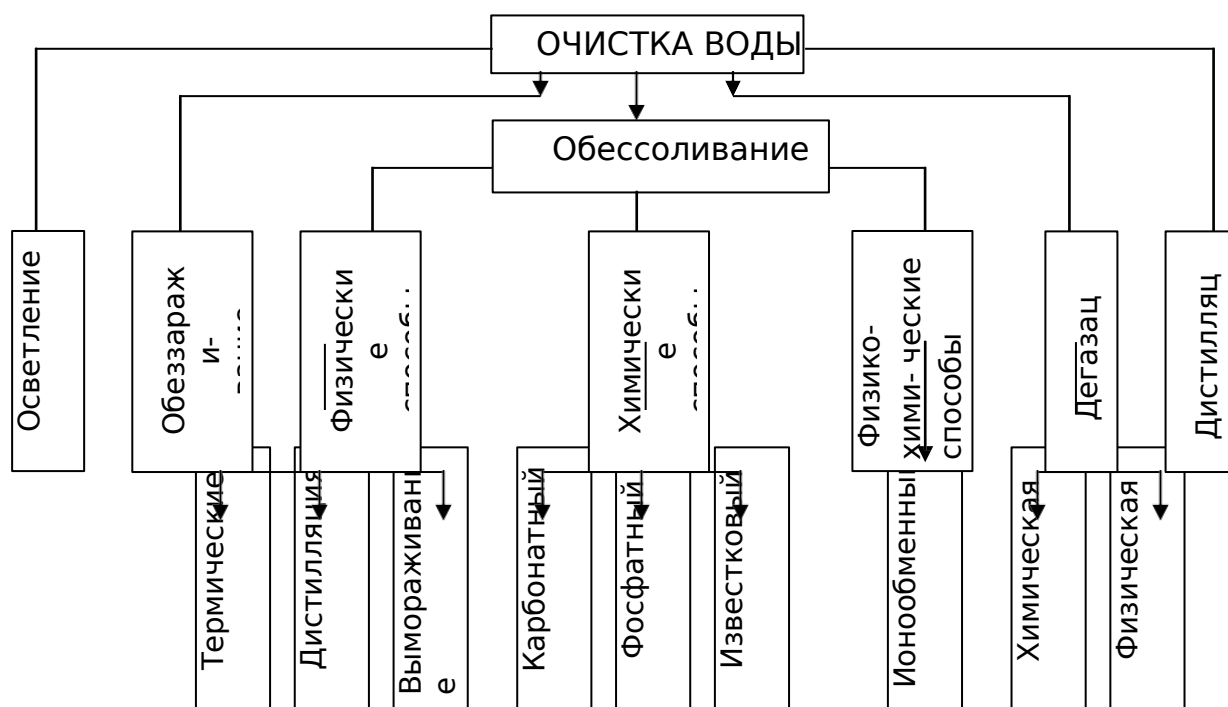


Рисунок 2 – Методы очистки воды

Содержащиеся в воде примеси классифицируются по фазово-дисперсному состоянию:

Реагенты, применяемые при обработке воды.

Большое распространение при водообработке получили реагентные методы. улучшения качества воды (таблица 1). Для очистки природных вод, предназначенных для хозяйственно- бытового и технического водоснабжения, применяется свыше 30 различных реагентов, которые чаще всего используются в растворенном состоянии.

Таблица1

Реагенты	Химическая формула основного вещества	Назначение при обработке воды
Глинозем сернокислый технический (очищенный) сорт В; (неочищенный) марка БВ	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	Коагуляция примесей при осветлении и обесцвечивании воды
Сернокислое окисное железо	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	
Хлорное железо	FeCl_3	То же. Особенно целесообразно применение при низких температурах воды
Железный купорос	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	То же. Применяется при известковом и известково-содовом

Реагенты	Химическая формула основного вещества	Назначение при обработке воды
		умягчении воды
Стекло жидкое (силикат натрия, технический)	Na_2SiO_3	После активации на станции применяется в качестве ускорителя коагуляции
Полиакриламид технический	Сополимер амида и солей акриловой кислоты	Флокуляция для интенсификации хлопьеобразования
Хлор жидкий	Cl_2	Хлорирование воды с целью обеззараживания и интенсификации процессов осветления и обесцвечивания
Хлорная известь	CaOCl_2	
Гипосульфит натрия	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Дехлорирование воды
Сернистый ангидрид	SO_2	
Сульфит натрия	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	
Уголь активированный		Дехлорирование воды. Устранение привкусов и запахов, придаваемых воде органическими веществами
Перманганат калия	KMnO_4	Устранение привкусов и запахов воды
Медный купорос	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Устранение цветения воды в водоемах, биологического обрастания и развития водорослей
Аммиак жидкий	NH_3	Аммонизация воды
Аммоний сернокислый	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
Известь строительная, воздушная, кальцинированная	CaO	Подщелачивание воды. Устранение карбонатной и магниевой жесткости воды
Сода каустическая (едкий)	NaOH	Подщелачивание воды.

Реагенты	Химическая формула основного вещества	Назначение при обработке воды
натр технический)		Регенерация анионитовых фильтров
Сода кальцинированная (синтетическая)	Na_2CO_3	Подщелачивание воды. Устранение некарбонатной жесткости воды. Регенерация анионитовых фильтров
Кислота серная (техническая)	H_2SO_4	Стабилизационная обработка воды. Регенерация Н-катионитовых фильтров
Кислота соляная (техническая)	HCl	
Тринатрийфосфат, технический	$\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	Стабилизационная обработка воды. Доумягчение воды перед котельными установками
Гексаметафосфат натрия, технический	$(\text{NaPO}_3)_6$	Стабилизационная обработка воды. Предотвращение выпадения осадка гидроокиси железа
Натрий кремнефтористый, технический	Na_2SiF_6	Фторирование воды
Натрий фтористый , технический	NaF	
Кислота кремнефтористоводородная	H_2SiF_6	
Кислота фтористоводородная	HF	
Соль поваренная		Регенерация Na-катионовых фильтров
Катиониты: Сульфоуголь КУ-1 КУ-2 Аниониты: АН-2Ф ЭДЭ-10П АВ-17		Умягчение и опреснение воды
Гидразин-гидрат	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Обескислороживание воды

Наиболее перспективный путь уменьшения потребления свежей воды – создание оборотных и замкнутых систем водоснабжения. Схемы оборотного водоснабжения показаны на рисунке 3. При оборотном водоснабжении следует предусмотреть необходимую очистку сточной воды, охлаждение оборотной воды, обработку и повторное использование сточной воды.

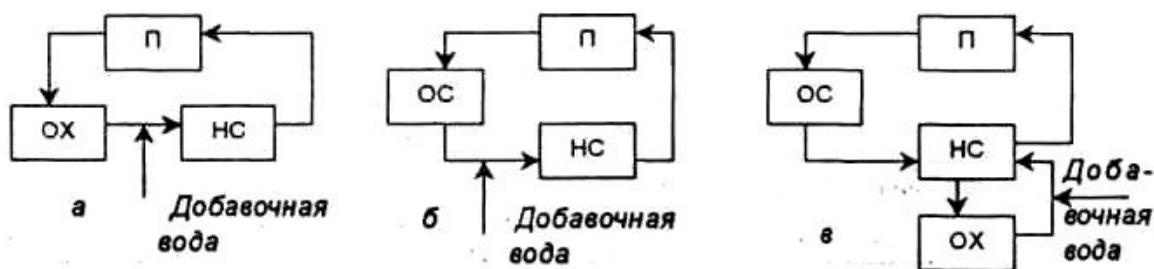


Рисунок 3 – Схемы оборотного водоснабжения

а – с охлаждением воды; б – с очисткой; в – с очисткой и охлаждением воды

П – производство; НС – насосная станция; ОХ – охлаждение воды; ОС – очистка сточной воды

В схеме а вода является теплоносителем и в процессе использования не загрязняется, а нагревается. Перед повторным использованием ее охлаждают в градирнях, прудах. В схеме б воду перед повторным использованием очищают различными методами. В схеме в воду очищают и охлаждают. Во всех случаях свежая вода добавляется лишь на восполнение потерь. Для предотвращения биологического обрастания аппаратов в оборотной воде должно быть ограничено содержание органических веществ и соединений биогенных элементов (азота, фосфора), являющихся питательной средой для микроорганизмов. Рост толщины слоя биологических обрастаний теплообменников не должен превышать 0,05 мм в месяц.

Применение оборотного водоснабжения позволяет в 10-50 раз уменьшить потребление природной воды.

Например, для выработки 1 т каучука при прямоточном водоснабжении в старых производствах требуется 2100 м³ свежей воды, а при оборотном водоснабжении – только 165 м³. При оборотном водоснабжении значительно уменьшаются капитальные и эксплуатационные затраты. Во всех отраслях промышленности доля оборотной воды непрерывно возрастает. Так, в химической промышленности она составляет более 85%.

Вопросы и задания

1. Перечислите основные направления использования воды в химико-технологическом процессе.
2. Перечислите основные показатели качества воды для химической технологии.
3. Перечислите классификации промышленных вод по целевому назначению.
4. Перечислите основные этапы водоподготовки в химической технологии.
5. Назовите основные принципы оборотного водоснабжения промышленных предприятий.

Рекомендуемая литература

Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки и специальностям / И. М. Кузнецова [и др.] ; под ред. Х. Э. Харлампи. – Изд. 2-е, перераб. – Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2013. – 447 с.

Практическое занятие № 9. Использование воздуха при проведении химико- технологических процессов.

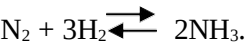
Цель: изучить основные физические и физико-химические свойства и роль воздуха в химико-технологическом процессе.

Формируемые компетенции

способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения (ПК-4)

Актуальность темы:

Источником воздуха является атмосфера Земли. Атмосфера представляет собой газовую систему, опоясывающую Землю оболочкой размером более 1500 км. Эта оболочка крайне неоднородна как по плотности, так и по химическому составу. Промышленное значение имеет извлечение из воздуха таких элементов, как кислород, азот и благородные газы (аргон, неон, криптон, ксенон). Чистый кислород необходим, например, в доменном производстве, при сварочных работах. Известно также, что воздух является по существу единственным источником азота, применяемого для получения аммиака и последующих синтезов на его основе. Связывание элементарного азота осуществляют в соответствии с реакцией



Далее из аммиака получают разнообразные азотсодержащие удобрения, капролактамы, синтетические волокна.

Теоретическое обоснование

Химический состав воздуха в приземном слое приведен в таблице 1. Таблица 1

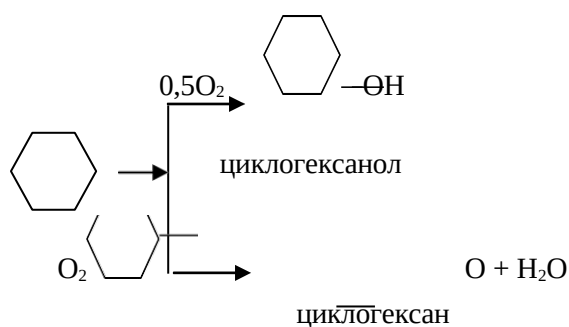
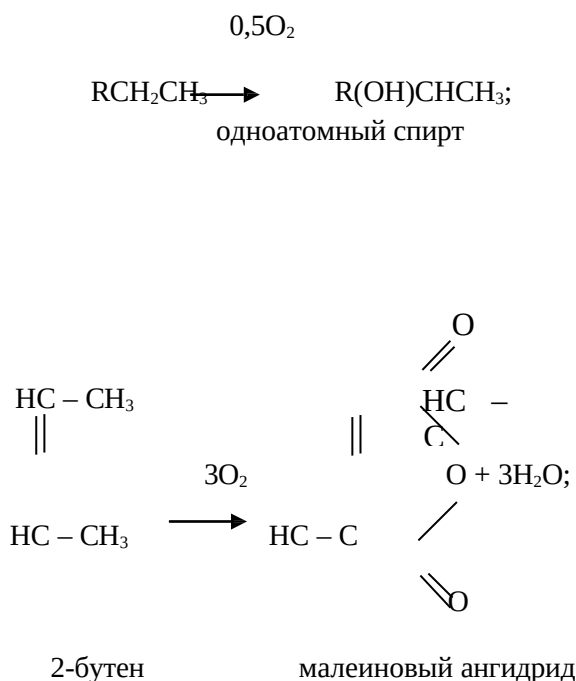
№ п/п	Газ	Концентрация, %	
		объемная	массовая
1	Азот	78,09	75,5
2	Кислород	20,95	23,1
3	Аргон	0,932	1,286
4	Оксид углерода (IV)	0,032	0,046
5	Неон	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
6	Гелий	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$
7	Криптон	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$

8	Оксид азота (I)	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$
9	Водород	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
10	Озон	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$

В практических расчетах, не требующих большой точности, принимают, что воздух содержит, % об. (% масс.): азота – 79 (77) и кислорода – 21 (23).

Воздух как реагент. Как было упомянуто в начале этой главы, воздух широко применяют в химической технологии в качестве окислителя, содержащего кислород. Примерами таких процессов могут служить следующие реакции.

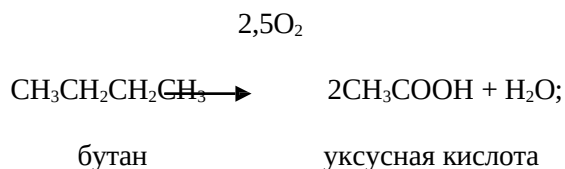
1. *Недеструктивного окисления*, в которых число атомов углерода в образующемся кислородсодержащем соединении такое же, как в исходном соединении, например:



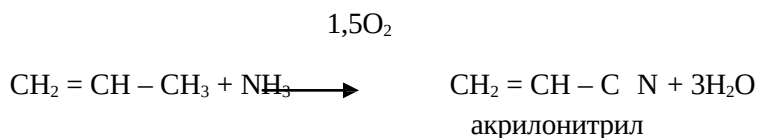
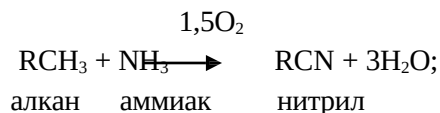
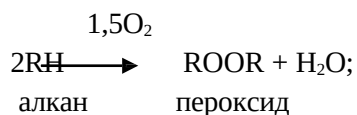
циклогексанон



2. *Деструктивного окисления* (с расщеплением связей C – C):



3. *Окислительной конденсации (окислительное сочетание)* – окисление, сопровождающееся связыванием исходных компонентов:



Воздух, применяемый в качестве реагента, необходимо очищать от пыли, влаги и контактных ядов. Такую очистку ведут в промывных башнях жидкими поглотителями (щелочами, водой, этаноламинами, раствором аммиака), мокрых и сухих фильтрах, аппаратах с твердыми адсорбентами.

Существует два источника загрязнения атмосферы: естественный и антропогенный. Второй источник наиболее опасный. Он имеет место в результате вредных выбросов электроэнергетикой, цветной и черной металлургией, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленностью и другими отраслями хозяйственной деятельности человека. В таблице 2 приведена структура выбросов от стационарных источников в России, тыс. т.

Таблица 2

Вид экономической деятельности	2006 г.	2007 г.	2008 г.	2009 г.	2010 г.
Всего по Российской Федерации	20568 ,4	20636 ,9	20103 ,3	19021 ,2	19115 ,6
<i>Сельское хозяйство, охота и лесное хозяйство</i>	129,3	118,2	124,8	127,5	136,6
– Сельское хозяйство, охота и предоставление услуг в этих областях	103,2	100,7	110,2	114,8	123,3
– Лесное хозяйство, лесозаготовки и предоставление услуг в этих областях	26,1	17,5	14,5	12,6	13,3
<i>Добыча полезных ископаемых</i>	6027, 1	6244, 8	5567, 2	5238, 6	5200, 3
Добыча топливно-энергетических полезных ископаемых	5509, 3	5737, 9	5092, 9	4867, 8	4817, 1
– Добыча каменного угля, бурого угля и торфа	904,0	1063, 0	1117, 3	1062, 8	1053, 8
в т. ч. добыча каменного угля	877,0	1028, 7	1083, 2	1007, 0	988,2
обогащение и агломерация каменного угля	12,4	22,6	21,2	43,9	51,9
– Добыча сырой нефти и природного газа; предоставление услуг в этих областях	4585, 9	4655, 8	3958, 2	3788, 8	3747, 8
в т. ч. добыча сырой нефти и нефтяного (попутного) газа; извлечение фракций из нефтяного (попутного) газа	3673, 4	3705, 5	3108, 8	3029, 1	2923, 7
добыча природного газа и газового конденсата	473,4	507,6	436,8	405,6	313,6
Добыча полезных ископаемых, кроме топливно-энергетических	517,8	507,0	474,3	370,8	383,3
– Добыча металлических руд	433,6	418,1	386,1	297,0	307,1
– Добыча прочих полезных ископаемых	84,2	88,8	88,2	73,8	76,1
<i>Обрабатывающие производства</i>	7167, 9	7205, 1	6829, 4	6353, 5	6431, 0
Производство пищевых продуктов, включая	144,6	146,1	140,2	144,9	138,2

Вид экономической деятельности	2006 г.	2007 г.	2008 г.	2009 г.	2010 г.
напитки, и табака					
Текстильное и швейное производство	14,3	11,3	9,7	8,6	8,1
Производство кожи, изделий из кожи и производство обуви	3,5	3,7	3,5	3,3	3,1
Обработка древесины и производство изделий из дерева	84,2	85,5	85,5	78,3	84,2
Целлюлозно-бумажное производство; издательская и полиграфическая деятельность	162,2	152,9	148,9	152,5	145,1
– Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона и изделий из них	161,4	151,6	147,5	151,1	143,6
– Производство кокса и нефтепродуктов	764,4	829,8	816,5	663,2	733,3
в т. ч. производство кокса	36,9	35,3	34,8	32,7	39,8
производство нефтепродуктов	727,5	794,5	781,7	630,5	693,5
Химическое производство	368,9	374,3	351,3	332,2	334,6
Производство резиновых и пластмассовых изделий	18,2	18,4	17,4	15,0	16,1
Производство прочих неметаллических минеральных продуктов	497,6	520,8	462,6	403,5	418,6
Металлургическое производство и производство готовых металлических изделий	4787,9	4751,4	4496,3	4303,8	4289,2
– Металлургическое производство	4756,3	4722,3	4469,1	4278,7	4263,9
в т. ч. производство чугуна, стали и ферросплавов	1668,6	1636,3	1555,2	1452,2	1457,8
производство цветных металлов	3052,6	3048,9	2880,4	2796,1	2773,1
– Производство готовых металлических изделий	31,6	29,1	27,2	25,1	25,3
Производство машин и оборудования	102,6	106,0	96,0	76,2	73,0
Производство электрооборудования, электронного и оптического оборудования	53,7	48,3	41,3	33,5	35,5

Вид экономической деятельности	2006 г.	2007 г.	2008 г.	2009 г.	2010 г.
Производство транспортных средств и оборудования	116,4	108,3	104,4	82,5	93,1
Прочие производства	20,5	18,5	19,3	17,7	17,7
– Обработка вторичного сырья	5,6	5,7	6,4	6,3	6,3
<i>Производство и распределение электроэнергии, газа и воды</i>	4352,9	4206,0	4462,2	4140,7	4327,2
– Производство, передача и распределение электроэнергии, газа, пара и горячей воды	4303,4	4162,9	4419,0	4096,4	4275,9
в т. ч. производство, передача и распределение электроэнергии	3155,2	2923,5	3129,0	2736,6	2971,2
производство и распределение газообразного топлива	18,4	37,5	38,3	40,2	44,3
– Сбор, очистка и распределение воды	49,5	43,1	43,2	44,3	51,3
<i>Транспорт и связь</i>	2150,2	2211,1	2475,2	2605,9	2426,4
– Деятельность сухопутного транспорта	1954,6	1986,8	2247,2	2378,9	2191,5
в т. ч. транспортирование по трубопроводам	1837,8	1851,5	2107,5	2240,8	2066,9
из них транспортирование по трубопроводам нефти и нефтепродуктов	108,1	110,1	104,2	112,7	116,1
транспортирование по трубопроводам газа и продуктов его переработки	1729,6	1739,5	1997,7	2128,0	1950,8
<i>Операции с недвижимым имуществом, аренда и предоставление услуг</i>	390,2	283,7	286,3	169,6	200,5
– Операции с недвижимым имуществом	238,6	174,7	161,6	119,1	124,0
<i>Предоставление прочих коммунальных, социальных и персональных услуг</i>	59,1	55,2	67,9	89,9	108,0
– Сбор сточных вод, отходов и аналогичная деятельность	55,0	52,0	65,2	86,0	104,0

По объемам выбросов в атмосферный воздух от стационарных источников на первом месте располагаются “обрабатывающие производства” (третья часть суммарного объема по России) за счет металлургического производства. Другой крупный блок источников загрязнения атмосферного воздуха образуют предприятия по “добыче полезных ископаемых” (27,2%), в первую очередь предприятия, занимающиеся добычей сырой нефти и нефтяного (попутного) газа. Значительные объемы выбросов в атмосферу характерны для предприятий, связанных с производством, передачей и распределением электроэнергии, а так же с транспортированием по трубопроводам газа и продуктов его переработки.(рисунк 1).

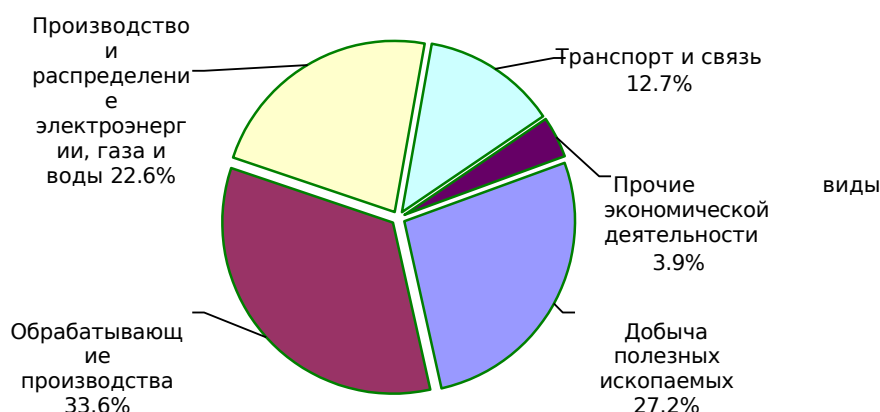


Рисунок 1 - Вклад основных видов деятельности в суммарные выбросы вредных веществ в атмосферу стационарными источниками Российской Федерации в 2010 г.

Крупнейшими источниками загрязнения атмосферного воздуха являются предприятия металлургического комплекса и электроэнергетики. Основным источником загрязнения атмосферного воздуха является Заполярный филиал ОАО “ГМК “Норильский никель”, на который приходится 10% всех выбросов от стационарных источников.

Воздух как теплоноситель.

Несмотря на низкую теплопроводность, воздух довольно широко используется в химической технологии в качестве хладагента, особенно в нефтепереработке. Это объясняется низкой стоимостью воздуха по сравнению с другими хладагентами и простотой устройств воздушных холодильников.

Другие области применения воздуха в химической промышленности.

Воздух применяют для продувки аппаратов и трубопроводов, для сжигания и распыления жидких и газообразных топлив в форсуночных и горелочных устройствах, для перемешивания текущих сред, для создания «воздушных подушек» в резервуарах и др.

Вопросы и задания

1. Охарактеризуйте воздух, как источник сырья.
2. Охарактеризуйте воздух как реагент в химическом производстве
3. Охарактеризуйте воздух как теплоноситель в химическом производстве
4. Перечислите другие области применения воздуха в химической промышленности.

Рекомендуемая литература

Основная литература:

1. Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки и специальностям / И. М. Кузнецова [и др.] ; под ред. Х. Э. Харлампиди. – Изд. 2-е, перераб. – Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2013. – 447 с.

Практическое занятие № 10. Классификация химических реакций и химико-технологических процессов

Цель: изучить основные классификации химических реакций и химико-технологических процессов.

Формируемые компетенции

способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения (ПК-4)

Актуальность темы:

Знание данной темы необходима на любом этапе проектирования и управления химико- технологическими процессами.

Теоретическое обоснование

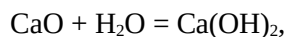
В химической технологии используются следующие классификации химических реакций:

1. Для выбора конструкции реактора и способов управления проведением процесса существенное значение имеет **фазовое состояние реакционной системы**.

В зависимости от того, одну или несколько фаз образуют реагенты и продукты реакции химические реакции делят на *гомофазные* или *гетерофазные*. *Гомофазными* называют реакции, в которых исходные реагенты, стабильные промежуточные продукты и продукты реакции находятся в пределах одной фазы. *Гетерофазными* называют реакции, в которых исходные реагенты, стабильные промежуточные продукты и продукты реакции образуют более чем одну фазу. Различают двухфазные системы «газ – жидкость», «газ – твердое вещество», «жидкость – твердое вещество», «жидкость – жидкость» (две несмешивающиеся жидкости), «твердое – твердое» и различные варианты трехфазных систем.

2. В зависимости от **зоны протекания** реакции классифицируют на *гетерогенные* (протекают на поверхности раздела фаз) и *гомогенные* (протекают в объеме одной фазы).

Понятия «гомогенная» и «гетерогенная» реакции не совпадают с понятиями «гомофазный» и «гетерофазный» процессы. Гомогенность и гетерогенность реакции отражает в определенной степени ее механизм: протекает ли реакция в объеме какой-то одной фазы или на поверхности раздела фаз. Гомофазность и гетерофазность процесса позволяют лишь судить о фазовом составе участников реакции. Например, протекающий в растворе процесс нейтрализации кислоты щелочью – это гомофазный гомогенный процесс. Каталитический синтез аммиака – это гомофазный гетерогенный процесс. Окисление углеводородов в жидкой фазе газообразным кислородом – это гетерофазный процесс, но протекающая химическая реакция является гомогенной. Наконец, реакция получения гашеной извести



при которой все три участника процесса находятся в разных фазах, а реакция идет на границе раздела воды и оксида кальция, является гетерофазной гетерогенной реакцией.

3. По **механизму осуществления** различают *простые (одностадийные)* и *сложные (многостадийные)*, в т.ч. параллельные, последовательные, параллельно-последовательные,

обратимые, цепные, сопряженные реакции.

Простыми называют реакции, осуществление которых связано с преодолением только одного энергетического барьера (одна стадия).

Сложные реакции включают в себя ряд параллельных и/или последовательных стадий (простых реакций).

В реальных условиях одностадийные реакции встречаются очень редко. Однако некоторые сложные реакции, проходящие через ряд промежуточных стадий, удобно считать формально простыми. Это возможно тогда, когда промежуточные продукты реакции в условиях рассматриваемой задачи не обнаруживаются.

4. По **обратимости** реакции подразделяют на *обратимые* и *необратимые*.

5. По **знаку теплового эффекта** реакции делят на *экзотермические*, сопровождающиеся выделением теплоты ($Q > 0$) и уменьшением энтальпии реакционной системы ($\Delta H < 0$) и *эндотермические*, протекающие с поглощением теплоты ($Q < 0$) и увеличением энтальпии реакционной системы ($\Delta H > 0$).

6. По **наличию катализатора** различают *каталитические* и *некаталитические* реакции.

7. По **температуре проведения** реакции классифицируют на *низкотемпературные* (менее 160°C, например, алкилирование изобутана олефинами), *среднетемпературные* (160-500°C, например, окисление парафинов) и *высокотемпературные* (более 500°C, например, пиролиз углеводородного сырья).

8. Классифицируя реакции по **молекулярности**, учитывают количество молекул, участвующих в элементарном акте реакции. Различают *моно-*, *би-* и *тримолекулярные* реакции.

9. По **порядку** реакции классифицируют по виду *кинетического уравнения*. Порядком реакции называют сумму показателей степени у концентраций реагентов в кинетическом уравнении. Существуют реакции первого, второго, третьего и дробного порядков.

Классификация химико-технологических процессов необходима для системного описания существующих процессов химической технологии, выработки единых подходов к управлению процессами. Чем полнее можно учесть свойства физико-химической системы, положенной в основу ХТП, тем точнее будет система классификации, ее способность к прогнозированию будет более высокой. Таким образом, цель классификации – выделить такие характеристики процесса, комбинация которых определяет те или иные свойства процесса в целом, его закономерности и особенности. Поскольку химико-технологический процесс – это система взаимосвязанных явлений, то классификацию проводят по разным признакам (уровням), и она имеет разветвленную структуру.

1-ый уровень. Маршрут физико-химического превращения, положенного в основу ХТП – простой или сложный процесс. Под простым понимают такой, в результате которого независимо от числа стадий получают только целевой продукт или целевой продукт и ему сопутствующий, если по реакции образуются два вещества. Под сложным ХТП понимают такой, в результате которого получают не только целевой и сопутствующий, но и побочные продукты, на которые затрачивается часть сырья. Процессы, по которым получают побочные продукты, могут развиваться как последовательно, так и параллельно

целевому.

2-ой уровень. Термодинамическая характеристика физико-химической системы с учетом возможного изменения параметров режима – односторонний или двусторонний процесс. Для уточнения здесь вводят два подуровня:

подуровень 2.1. Определение возможности влияния на полноту смещения химического превращения в сторону целевого продукта – двусторонний смещаемый или двусторонний несмещаемый процесс.

подуровень 2.2. Определение разности энтальпий системы до и после химического превращения – экзотермический или эндотермический процесс. В технологических разработках изменение энтальпии реакционной системы имеет большое значение, поскольку приемы для осуществления экзотермических и эндотермических ХТП существенно отличаются.

3-ий уровень. Определение фаз в физико-химической системе с учетом применения катализатора – гомогенный или гетерогенный процесс.

4-ый уровень. Кинетическая характеристика системы, нахождение лимитирующей стадии ХТП – процесс с химическим или диффузионным торможением. Здесь также для уточнения вводят два подуровня:

подуровень 4.1. Определение необходимости применения катализатора в случае химического торможения – каталитический или некаталитический процесс.

подуровень 4.2. Определение дислокации диффузионного торможения – процесс с внешнедиффузионным или внутريدиффузионным торможением.

Применение такой системы классификации оказывает существенную помощь в поиске оптимального варианта технологического режима и оптимизации технологической схемы.

Вопросы и задания

1. Перечислите и охарактеризуйте основные классификации реакций, лежащих в основе ХТП.
2. Перечислите и охарактеризуйте основные классификации ХТП.

Рекомендуемая литература

Основная литература:

1. Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки и специальностям / И. М. Кузнецова [и др.] ; под ред. Х. Э. Харлампиди. – Изд. 2-е, перераб. – Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2013. – 447 с.

Интернет-ресурсы:

1. <http://www.chem.msu.ru> – сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета.
2. <http://lib.muctr.ru> – сайт Информационно-библиотечного центра Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
3. <http://library.spbu.ru> – сайт научной библиотеки им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Практическое занятие № 11. Интенсификация химико-технологических процессов

Цель: изучить основные виды интенсификации в химико-технологических процессах.

Формируемые компетенции

- способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения (ПК-4)

Актуальность темы:

Знание данной темы необходима на любом этапе проектирования и управления химико- технологическими процессами.

Теоретическое обоснование

Если реакция протекает в объеме фазы, то она называется гомогенной.

К гомогенным реакциям относят, например, реакции в растворах. В гомогенных системах реакция протекает во всем объеме реактора. Скорость реакции в таких процессах можно интенсифицировать изменением состава реакционной среды, температуры и давления.

Влияние состава реакционной среды зависит от величины концентрации реагентов и их физико-химических свойств.

Согласно закону действующих масс, уравнение скорости для гомогенной реакции типа $aA + bB \rightarrow cC + dD$ записывается так:

$$(-V_A) = kC_A^a C_B^b,$$

где V_A – скорость химической реакции;

C_A, C_B – молярные концентрации реагентов А и В;

a, b – порядок реакции по реагентам А и В;

k – константа скорости реакции.

Таким образом, скорость реакции пропорциональна произведению кон-центраций реагентов, взятых в степенях, равных порядку реакции, на основе чего следуют выводы:

- чем выше значение концентраций, тем больше скорость реакции;
- скорость реакции в большей степени зависит от реагента, входящего в уравнение скорости с большей степенью;
- если одновременно протекают реакции с разными порядками, то изменение концентрации значительно скажется на скорости реакции с более высоким порядком.

Данные закономерности лежат в основе технологического приема – избытка одного из реагентов. При этом выгоднее в избытке брать реагент, входящий в уравнение реакции с более высоким стехиометрическим коэффициентом. Но существует ряд причин, по которым во многих газофазных и жидкофазных процессах реагенты разбавляют растворителем, т.е. понижают их концентрацию. Этому есть несколько причин:

- возможность перегрева реакционной массы при проведении сильно экзотермической реакции с большой скоростью;
- использование низких концентраций – требование селективного течения сложных реакций, если побочная реакция более высокого порядка;
- улучшение условий протекания сопровождающих реакцию физических процессов, т.к. разбавление позволяет понизить вязкость, облегчить равномерное перемешивание

реакционной массы и ее транспорт, обеспечить более интенсивный и равномерный теплообмен.

Влияние температуры на скорость реакции описывается уравнением

Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E/RT},$$

где k – константа скорости;

A – предэкспоненциальный множитель;

E – энергия активации, кДж/моль; R – газовая

постоянная, кДж/моль; T – температура, К.

Из уравнения следует, что поскольку температура входит в показатель степени, то она оказывает очень большое влияние на скорость реакции. По этой же причине существенно влияние на скорость и значения энергии активации, но с другим знаком.

Влияние давления. Применяемый в химической технологии диапазон давлений очень широк. В нефтепереработке в большей части процессов давление составляет от 1 до 5 МПа. Но есть процессы, проводимые при высоких давлениях (гидрокрекинг – 32 МПа, полимеризация этилена – 100 МПа) и в вакууме (ректификация мазута). Имеется несколько причин, по которым повышенное давление, несмотря на высокие энергозатраты, широко применяется в химической технологии:

- 1) существенно повышает скорость газожидкостных процессов, т.к. в этом случае резко повышается концентрация реагентов.
- 2) влияет на положение химического равновесия для обратимых реакций, при этом повышение давления смещает равновесие в сторону прямой реакции, если процесс протекает с уменьшением объема.
- 3) повышает температуры кипения и плавления. Этот эффект используется для проведения процессов в жидкой фазе для веществ, которые при стандартном давлении находятся в газообразном состоянии.
- 4) во многих случаях позволяет снизить температуру синтеза, что важно в системах с низкой термостабильностью реагентов или продуктов процесса.

Интенсификация гетерогенных процессов

Гетерогенные системы состоят из *непрерывной (сплошной) среды и дискретной фазы*, включающей один или более компонентов.

В гетерогенной системе областью химического взаимодействия являются поверхности раздела фаз. Скорость гетерогенной реакции является сложной функцией параметров нескольких процессов, протекающих параллельно: массопередачи извне в реакционную среду, собственно химической реакции и выведения продуктов процесса из реакционного пространства.

Элементарные стадии химической реакции протекают с разной скоростью. При этом в условиях стационарного процесса скорости всех стадий будут одинаковы и равны скорости самой медленной стадии. Эту стадию называют *лимитирующей*. Поэтому их интенсификация связана с ускорением лимитирующей стадии.

Для решения данной проблемы в теорию гетерогенных процессов введено понятие области протекания реакции. По этой теории гетерогенная реакция может протекать в *кинетической, диффузионной или переходной (диффузионно-кинетической) областях*. Название этих

областей связано непосредственно с лимитирующей стадией. Если лимитирующей стадией является химическое превращение, то говорят о *кинетической области* протекания процесса. К числу *кинетических факторов* относят температуру, давление, концентрацию реагентов и катализатора, природу и активность последнего и др. Если лимитирующей стадией является скорость массопередачи, то реакция протекает в *диффузионной области*. Известно, что для процессов, протекающих в этой области, скорость пропорциональна площади границы раздела фаз и движущей силе процесса (изменению концентрации), под действием которой происходит массопередача:

$$V = k \cdot S \cdot C, \text{ где } k -$$

коэффициент пропорциональности; S – площадь поверхности раздела фаз;

C – градиент концентрации.

Из приведенного уравнения следует, что скорость процесса можно повысить, увеличив площадь соприкосновения фаз. Эта цель достигается измельчением твердого катализатора и развития его внутренней структуры (пористости). В системах с участием жидких продуктов для увеличения поверхности контакта применяют такие приемы, как использование насадочных устройств, барботаж, пенный слой и т. д. Значение константы скорости определяется следующим соотношением:

$$k = D / \delta,$$

где D – коэффициент диффузии;

δ – толщина диффузионного пограничного слоя.

С повышением температуры коэффициент диффузии возрастает, но в значительно меньшей степени, чем скорость химической реакции. Тем не менее, температурный фактор часто используется для повышения скорости диффузионных процессов. Более эффективным является прием интенсификации путём перемешивания контактирующих фаз. Этим достигается уменьшение толщины диффузионного слоя, что приводит к резкому увеличению константы скорости процесса массопередачи.

Для увеличения движущей силы процессов массопередачи C , которая является градиентом концентраций: $C = C - C^*$, (где C и C^* – соответственно действительная и равновесная концентрации компонента в передающей фазе) используют следующие приемы:

- повышение концентрации компонентов сырья;
- удаление продуктов процесса из реакционной зоны;
- смещение равновесия в направлении, повышающем градиент концентрации C .

Таким образом, к диффузионным факторам, определяющим интенсивность процессов массопередачи, можно отнести линейные скорости движения фаз, число оборотов перемешивающих устройств, характеристики границы раздела фаз и др. Поскольку диффузионные факторы во многом определяются гидродинамикой потоков, то их часто называют гидродинамическими. Если скорости массопередачи и реакции соизмеримы, то говорят, что процесс протекает в *переходной области*.

Проведение реакции в кинетической области (отсутствует диффузионное торможение) наиболее предпочтительно с точки зрения кинетики, однако ряд промышленных процессов реально осуществляют в диффузионной области. Это касается прежде всего высокотемпературных процессов, когда трудно избежать диффузионных торможений по причине высоких скоростей химических реакций.

Подводя итоги, можно сделать следующие выводы:

- скорость гетерогенной реакции определяется скоростью лимитирующей стадии;
- в качестве лимитирующих могут быть как процессы химического превращения, так и процессы массопередачи;
- для интенсификации гетерогенной реакции следует использовать как кинетические, так и диффузионные факторы;
- для интенсификации процессов, протекающих в кинетической области, следует применять кинетические факторы, а в диффузионной – диффузионные.

Интенсификация процессов, основанных на необратимых реакциях

Строго говоря, все реакции являются обратимыми. К практически необратимым реакциям можно отнести те, которые характеризуются большой величиной константы равновесия. Можно принять, что они протекают только в прямом направлении. При разработке технологии проведения процесса, основанного на необратимых реакциях, преследуют две основные цели: повышение скорости реакции и выхода целевого продукта. Ускорить необратимую реакцию возможно за счет увеличения начальных концентраций реагентов и путем повышения температуры процесса. Но главным способом ускорения необратимой реакции является правильный подбор катализатора процесса. Выход продукта в таких процессах пропорционален степени превращения сырья. При разработке технологии проведения сложной необратимой реакции большое внимание уделяют повышению селективности процесса. Эта цель достигается подбором оптимальных концентраций реагентов и температур, а также подбором наиболее селективных катализаторов.

Селективность S реакции можно оценить соотношением скоростей основной и побочной реакций:

$$S = V_1 / V_2 = k_1 C_A^a / k_2 C_A^b = k C_A^{a-b},$$

где $k = k_1 / k_2$.

На основе данного уравнения можно сделать выводы о влиянии концентрации на селективность:

- при $a > b$ (порядок целевой реакции выше побочной) селективность пропорциональна максимальному значению концентрации;
- при $a < b$ селективность пропорциональна минимальным значениям концентрации;
- при $a = b$ концентрация не влияет на селективность: $S = k C_A^0 = k$.

Катализ – наиболее сильное воздействие на селективность реакции. Катализ – сложная система реакций, при которых снижаются многие затруднения в протекании реакции по сравнению с некатализируемым процессом. Этот эффект связан с понижением энергии активации и/или увеличением предэкспоненциального множителя в кинетическом уравнении реакции.

Интенсификация процессов, основанных на обратимых реакциях

К обратимым относят реакции, протекающие одновременно в прямом и обратном направлениях.

В обратимой реакции $aA + bB = dD$ в соответствии с законом действующих масс, скорости прямой и обратной реакций будут следующие:

$$\begin{aligned} V_{np} &= k' C_A^a C_B^b; \\ V_{об} &= k'' C_D^d \end{aligned}$$

где C – концентрация;

k', k'' – константы скорости прямой и обратной реакций;

a, b, d – стехиометрические коэффициенты (порядки реакции) при участниках процесса A, B, D .

Суммарная скорость обратимой реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакций: $V = V_{пр} - V_{обр}$.

В момент равновесия $V_{пр} = V_{обр}$ и

$$C_D^d / C_A^a C_B^b = k' / k'' = K,$$

где K – константа равновесия.

Степень превращения, при которой устанавливается равновесие, называют равновесной. В производственных условиях систему не доводят до состояния равновесия, т.к. в этом состоянии производительность реактора равна нулю. Реактор работает в режиме, удаленном в большей или меньшей степени от состояния равновесия.

Существуют реакции с легко смещаемым равновесием и с неблагоприятным положением равновесия, для которых приемлемая конверсия может составлять 30 % и даже меньше. Смещение равновесия при изменении давления, температуры, концентрации подчиняется принципу Ле-Шателье:

внешнее воздействие на систему с установившимся равновесием смещает его в сторону уменьшения этого воздействия.

В качестве примера действия принципа Ле-Шателье рассмотрим реакцию синтеза аммиака:

$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. Эта реакция – простая обратимая, экзотермическая, протекающая с уменьшением объема.

Увеличение концентрации одного из реагентов приведет к возрастанию скорости прямой реакции, т.е. в сторону образования целевого продукта. В этом случае движущей силой процесса является величина внешнего воздействия.

Такой же эффект можно получить при увеличении давления в системе. Действительно, повышая давление, мы увеличиваем концентрацию всех участников процесса, но увеличение концентрации реагентов будет более значительным, т.к. число молей исходных веществ больше, чем продуктов реакции. Движущей силой этого процесса является разность объемов конечных и исходных продуктов. Поэтому, в случае равенства объемов конечных и исходных продуктов, сместить равновесие путем изменения давления в системе невозможно. Влияние изменения температуры на смещение равновесия в данной реакции таково.

Поскольку реакция экзотермическая, то сместить равновесие в направлении образования аммиака возможно путем понижения температуры процесса. Движущей силой в этом случае является абсолютная величина такого изменения температуры.

Принцип Ле-Шателье позволяет качественно оценить влияние основных параметров процесса на направление протекания обратимой химической реакции. Количественную оценку на смещение равновесия при изменении температуры или саму возможность протекания данной реакции при постоянном давлении (а именно при постоянном давлении в промышленных химико-технологических процессах, как правило, ведут химические реакции) можно, если известны знак и величина изменения в этом процессе свободной энергии Гиббса:

$$G = \sum G_{\text{кон.}} - \sum G_{\text{нач.}},$$

где $\Delta G_{\text{нач.}}$ и $\Delta G_{\text{кон.}}$ – значения свободной энергии Гиббса реагентов и продуктов процесса соответственно.

Отрицательное значение этой разности означает принципиальную возможность протекания реакции в прямом направлении. Чем больше абсолютная величина этой разности, тем больше движущая сила процесса.

Как известно

$$G = H - T S,$$

где $H = H_{\text{кон.}} - H_{\text{нач.}}$ – изменение энтальпии;

$S = S_{\text{кон.}} - S_{\text{нач.}}$ – изменение энтропии;

$H_{\text{нач.}}$, $H_{\text{кон.}}$, $S_{\text{нач.}}$, $S_{\text{кон.}}$ – состояния системы, отвечающие начальным и конечным значениям энтальпии и энтропии соответственно.

В соответствии с этим уравнением значение и знак G определяется значениями H , S , и T .

Согласно первому закону термодинамики:

$$H = U - P V, \text{ где}$$

U – изменение внутренней энергии;

V – изменение объема при $P = \text{const}$.

В рассматриваемых условиях H равна по абсолютной величине, но противоположна по знаку тепловому эффекту реакции Q ($Q = -H$).

Изменение энтропии в первом приближении можно оценить, если учесть, что ее можно рассматривать как меру беспорядка системы. Процессы, протекающие с его возрастанием (расширение газа, растворение, испарение, плавление, реакции разложения), т.е. с увеличением объема, характеризуются возрастанием энтропии. Процессам, протекающим с уменьшением беспорядка (конденсация, кристаллизация, реакции присоединения, комплексобразования), соответствует уменьшение энтропии.

При выборе оптимальных параметров ведения технологического процесса в случае обратимых реакций, кроме термодинамических закономерностей следует учитывать и особенности процессов, связанных с их кинетикой. Характер влияния температуры на скорость и положение равновесия для обратимых экзо- и эндотермических реакций различен.

Для обратимой экзотермической реакции при малых степенях превращения, когда концентрация исходных продуктов в реакционной массе достаточно велика, а концентрация продуктов реакции мала, обратимая реакция протекает, как необратимая. Поэтому с повышением температуры ее скорость возрастает. По мере увеличения концентрации конечных продуктов и снижения концентрации исходных продуктов, разность скоростей между прямой и обратной реакциями сокращается, и в момент, когда скорости сравниваются, наступает равновесие. При этом технологический процесс прекращается. Чтобы этого не происходило, в непрерывных химико-технологических процессах при стационарном режиме осуществляется непрерывная подача свежего сырья и непрерывный вывод продуктов процесса.

В обратимой эндотермической реакции с увеличением температуры скорость прямой реакции возрастает быстрее чем обратной. При этом возрастает и разность скоростей между прямой и обратной реакциями. На основе изложенного можно обосновать выбор температурного режима химико-технологического процесса для обратимых реакций.

1. Поскольку в случае обратимой эндотермической реакции повышение температуры положительно влияет на оба критерия оптимизации (на скорость и смещение равновесия), такую реакцию лучше проводить при постоянной повышенной температуре.
2. Неоднозначное влияние температуры на критерии оптимизации обратимой экзотермической реакции требует использования режима понижающейся температуры: начинают процесс при более высокой температуре, а затем ее снижают по линии оптимальных температур. Такой прием применим для периодических процессов. В

непрерывных процессах поддерживают постоянную температуру, т.к. нет явления накопления конечных продуктов и невозобновляемого расхода исходного сырья.

Вопросы и задания

1. Охарактеризуйте гомогенный процесс интенсификации химико-технологического производства.
2. Охарактеризуйте гетерогенный процесс интенсификации химико-технологического производства.
3. Охарактеризуйте процессы интенсификации основанных на необратимых реакциях химико-технологического производства.
4. Охарактеризуйте процессы интенсификации основанных на обратимых реакциях химико-технологического производства.

Рекомендуемая литература

Основная литература:

Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки и специальностям / И. М. Кузнецова [и др.] ; под ред. Х. Э. Харлампиди. – Изд. 2-е, перераб. – Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2013. – 447 с.

Дополнительная литература:

Бесков, В. С. Общая химическая технология : учебник для вузов / В. С. Бесков. - Москва : ИКЦ "Академкнига", 2006. – 452 с.

Степовая, Н. А. Северо-Кавказский федеральный университет). Теоретические основы химической технологии : учеб. пособие : Направление подготовки 240100.62 - Химическая технология. Профиль подготовки -химическая технология неорганических веществ. Бакалавриат / Н. А. Степовая, Л. В. Пешкова, Л. А. Проскурнин ; Сев.-Кав. федер. ун-т. - Ставрополь :СКФУ, 2013. – 179 с.

Интернет-ресурсы:

<http://www.chem.msu.ru> – сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета.

<http://lib.muctr.ru> – сайт Информационно-библиотечного центра Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

<http://library.spbu.ru> – сайт научной библиотеки им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Практическое занятие № 12. Химические реакторы в химико-технологических процессах

Цель: изучить основные виды химических реакторов и требования, предъявляемые к ним, в химико-технологических процессах.

Формируемые компетенции

способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения (ПК-4)

Актуальность темы:

Одной из задач разработки промышленного химико-технологического процесса является выбор типа, конструкции и расчет основного аппарата в схеме – химического реактора, в котором происходит химическое превращение.

Химическими реакторами называют аппараты, в которых осуществляются химико- технологические процессы, сочетающие химические реакции с массо- и теплопереносом (диффузией).

Правильность выбора конструкции реактора, материала для его изготовления, совершенство средств автоматизации, надежность в эксплуатации в значительной степени определяют эффективность всего технологического процесса.

Знание данной темы необходима на любом этапе проектирования и управления химико- технологическими процессами.

Теоретическое обоснование

Многообразие химических и физических явлений, лежащих в основе разнохарактерных технологических процессов, выдвигает самые различные требования к химическим реакторам. Однако все без исключения реакторы должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- 1) обеспечивать высокую производительность и интенсивность;
- 2) обеспечивать возможно более высокую степень превращения сырья при максимальной селективности процесса;
- 3) иметь малые энергозатраты на транспортировку и перемешивание реагентов;
- 4) быть достаточно простыми в устройстве и дешевыми, для чего при изготовлении реакторов необходимо использовать черные металлы, недорогие изделия силикатной промышленности, недефицитные пластмассы и т.п.;
- 5) наиболее полно использовать теплоту экзотермических реакций и теплоту, подводимую извне для осуществления эндотермических процессов;
- 6) быть надежными в работе, по возможности наиболее полно механизированными, обеспечивать автоматическое регулирование процесса.

Перечисленные требования носят часто противоречивый характер. Например, увеличение степени превращения приводит к снижению производительности, а полные механизация и автоматизация – к высокой стоимости аппарата. Поэтому необходимо обеспечить такую совокупность выполнения требований, которая привела бы к наивысшей экономической эффективности работы реактора.

Химические реакторы для проведения различных процессов отличаются друг от друга по конструктивным особенностям, размеру, внешнему виду. Однако, несмотря на существующие различия, можно выделить общие признаки классификации реакторов, облегчающие систематизацию сведений о них, составление математической модели и выбор метода расчета.

Наиболее часто используют следующие признаки классификации химических реакторов и режимов их работы: 1) режим движения реагентов (гидродинамическая обстановка в реакторе); 2) условия теплообмена в реакторе; 3) фазовый состав реакционной смеси; 4) способ организации процесса; 5) характер изменения параметров процесса во времени; 6) конструктивные характеристики.

Классификация реакторов по гидродинамической обстановке. В зависимости от гидродинамической обстановки можно разделить все реакторы на реакторы смешения и вытеснения. *Реакторы смешения* – это емкостные аппараты с перемешиванием механической мешалкой или циркуляционным насосом. *Реакторы вытеснения* – трубчатые аппараты, имеющие вид удлиненного канала. В трубчатых реакторах перемешивание имеет локальный характер и вызывается неравномерностью распределения скорости потока и ее флуктуациями, а также завихрениями.

Для идеального смешения характерно абсолютно полное выравнивание всех характеризующих реакцию параметров по объему реактора. Идеальное вытеснение предполагает, что любое количество реагентов и продуктов через реактор перемещается как твердый поршень, и по длине реактора (в пространстве) в соответствии с особенностями реакции и сопровождающих ее физических явлений устанавливается определенное распределение концентраций участников реакции, температуры и других параметров.

Реальные реакторы в большей или меньшей степени приближаются к модели идеального вытеснения или идеального смешения. Внесение определенных поправок на неидеальность позволяет использовать модели идеальных аппаратов в качестве исходных для описания реальных реакторов.

Классификация по условиям теплообмена. Протекающие в реакторах химические реакции сопровождаются тепловыми эффектами (это тепловые эффекты химических реакций и физических явлений, например, таких, как растворение, кристаллизация, испарение и т.п.). Вследствие выделения или поглощения теплоты изменяется температура и возникает разность температур между реактором и окружающей средой, а в определенных случаях температурный градиент внутри реактора. Разность температур ΔT является движущей силой теплообмена.

При отсутствии теплообмена с окружающей средой химический реактор является *адиабатическим*. В нем вся теплота, выделяющаяся или поглощающаяся в результате химических процессов, расходуется на "внутренний" теплообмен - на нагрев или охлаждение реакционной смеси.

Реактор называется *изотермическим*, если за счет теплообмена с окружающей средой в нем обеспечивается постоянство температуры. В этом случае в любой точке реактора за счет теплообмена полностью компенсируется выделение или поглощение теплоты.

В реакторах с *промежуточным тепловым режимом* тепловой эффект химической реакции частично компенсируется за счет теплообмена с окружающей средой, а частично вызывает

изменение температуры реакционной смеси.

Особо следует выделить *автотермические реакторы*, в которых поддержание необходимой температуры процесса осуществляется только за счет теплоты химического процесса без использования внешних источников энергии. Обычно стремятся к тому, чтобы химические реакторы, особенно применяемые в крупнотоннажных производствах, были автотермическими.

Классификация по фазовому составу реакционной смеси. Реакторы для проведения гомогенных процессов подразделяют на аппараты для газофазных и жидкофазных реакций. Аппараты для проведения гетерогенных процессов, в свою очередь, подразделяют на *газожидкостные реакторы, реакторы для процессов в системах газ - твердое вещество, жидкость - твердое вещество* и др. Особо следует выделить реакторы для проведения гетерогенно-каталитических процессов.

Классификация по способу организации процесса. По способу организации процесса (способу подвода реагентов и отвода продуктов) реакторы подразделяют на периодические, непрерывно-действующие и полунепрерывные.

В реакторе *периодического действия* все отдельные стадии протекают последовательно, в разное время. Все реагенты вводят в аппарат до начала реакции, а смесь продуктов отводят после окончания процесса. Продолжительность реакции можно измерить непосредственно, так как время реакции и время пребывания реагентов в реакционном объеме одинаковы. Параметры технологического процесса в периодически действующем реакторе изменяются во времени. Между отдельными реакционными циклами в периодическом реакторе необходимо осуществить вспомогательные операции - загрузку реагентов и выгрузку продуктов. Поскольку во время этих вспомогательных операций не может быть получено дополнительное количество продукта, их наличие обуславливает снижение производительности процесса.

В реакторе *непрерывного действия (проточном)* все отдельные стадии процесса химического превращения вещества (подача реагирующих веществ, химическая реакция, вывод готового продукта) осуществляются параллельно, одновременно и, следовательно, непроизводительные затраты времени на операции загрузки и выгрузки отсутствуют. Поэтому на современных крупнотоннажных химических производствах, где требуется высокая производительность реакционного оборудования, большинство химических реакций осуществляют в непрерывно действующих реакторах. Время пребывания отдельных частиц потока в непрерывно-действующем реакторе, в общем случае, - случайная величина. Так как от времени, в течение которого происходит реакция, зависит глубина химического превращения, то она будет разной для частиц с разным временем пребывания в реакторе. Средняя глубина превращения определяется видом функции распределения времени пребывания отдельных частиц, зависящим, в свою очередь, от характера перемешивания, структуры потоков в аппарате и т.д.

Реактор *полунепрерывного действия* характеризуется тем, что один из реагентов поступает в него непрерывно, а другой - периодически. Возможны варианты, когда реагенты поступают в реактор периодически, а продукты реакции выводятся непрерывно, или наоборот.

Классификация по характеру изменения параметров процесса во времени. В зависимости от характера изменения параметров процесса во времени одни и те же реакторы могут

работать в стационарном и нестационарном режимах.

Режим работы реактора называют *стационарным*, если протекание химической реакции в произвольно выбранной точке характеризуется одинаковыми значениями концентраций реагентов или продуктов, температуры, скорости и других параметров процесса в любой момент времени. В стационарном режиме параметры потока на выходе из реактора не зависят от времени. Обычно это постоянство выходных параметров обеспечивается постоянством во времени параметров на входе в аппарат. Стационарные проточные реакторы проще для моделирования (описываются более простыми уравнениями); протекающие в них процессы легче автоматизировать.

Если в произвольно выбранной точке происходят изменения параметров химического процесса во времени по тому или иному закону, режим работы реактора называют *нестационарным*. Нестационарный режим является более общим. Стационарный режим возможен для непрерывно-действующих проточных реакторов. Но даже эти реакторы работают в нестационарном режиме в моменты их пуска и остановки. Нестационарными являются все периодические процессы. Нестационарные реакторы характеризуются положительным или отрицательным накоплением вещества или энергии в реакторе. Например, для периодического реактора характерно положительное накопление продуктов реакции и отрицательное (убыль) - исходных реагентов. При протекании в таком реакторе экзотермической реакции в отсутствие теплообмена с окружающей средой будет иметь место накопление теплоты, которое приведет к росту температуры.

Нестационарность процесса в реакторе, естественно, вносит определенные осложнения и в описание реактора, и в управление его работой, однако во многих случаях нестационарные режимы технологических процессов, протекающих в химических реакторах, легче приблизить к оптимальным.

Классификация по конструктивным характеристикам. Химические реакторы отличаются друг от друга по ряду конструктивных характеристик, оказывающих влияние на расчет и изготовление аппаратов. По этому принципу классификации можно выделить следующие типы реакторов:

- *емкостные реакторы* (автоклавы; реакционные камеры; вертикальные и горизонтальные цилиндрические конверторы и т.п.);
- *колонные реакторы* (колонны насадочного и тарельчатого типа; каталитические реакторы с неподвижным, движущимся и псевдоожиженным слоем катализатора; полочные реакторы);
- *реакторы типа теплообменника* (трубчатые);
- *реакторы типа реакционной печи* (шахтные, полочные, камерные, вращающиеся печи и т.п.).

Классификация реакторов по конструкции приведена в таблице 1.

Вопросы и задания

2. Перечислите и охарактеризуйте основные требования, предъявляемые к химическим реакторам.
3. Охарактеризуйте химические реакторы по гидродинамической обстановке.
4. Охарактеризуйте химические реакторы по условиям теплообмена.
5. Классифицируйте химические реакторы по способу организации процесса.

6. Классифицируйте химические реакторы по способу изменения параметров процесса во времени.
7. Классифицируйте химические реакторы по конструктивным характеристикам.

Рекомендуемая литература

Основная литература:

Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки и специальностям / И. М. Кузнецова [и др.] ; под ред. Х. Э. Харлампиди. – Изд. 2-е, перераб. – Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2013. – 447 с.

Дополнительная литература:

Бесков, В. С. Общая химическая технология : учебник для вузов / В. С. Бесков. - Москва : ИКЦ "Академкнига", 2006. – 452 с.

Степовая, Н. А. Северо-Кавказский федеральный университет). Теоретические основы химической технологии : учеб. пособие : Направление подготовки 240100.62 - Химическая технология. Профиль подготовки -химическая технология неорганических веществ. Бакалавриат / Н. А. Степовая, Л. В. Пешкова, Л. А. Проскурнин ; Сев.-Кав. федер. ун-т. - Ставрополь :СКФУ, 2013. – 179 с.

Игнатенков, В. И. Примеры и задачи по общей химической технологии : учеб. пособие для вузов / В. И. Игнатенков, В. С. Бесков. – М. : Академкнига, 2006. – 198 с.

Лабораторный практикум по общей химической технологии : учеб. Пособие / [В.А. Аверьянов] и др. ; под ред. В.С. Бескова. – 2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 279 с.

Практическое занятие № 13. Общие представления о катализе в химико-технологических процессах

Цель: изучить общие представления о катализе в химико-технологических процессах.

Формируемые компетенции

способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения (ПК-4)

Актуальность темы:

Современные процессы основного неорганического синтеза, нефтепереработки, нефтехимии и органического синтеза в настоящее время без применения катализаторов невозможно представить. Около 90 % промышленных химико-технологических процессов ведут с применением катализаторов. Примерами неорганического синтеза являются: производства аммиака, азотной и серной кислот; нефтехимии и органического синтеза – процессы производства метанола, стирола, бутадиена, фенола и ацетона, ацетальдегида и др. В нефтепереработке – это процессы каталитического крекинга и риформинга, гидроочистки и гидрокрекинга, алкилирования изобутана и изомеризации парафиновых углеводородов и т.д. Знание данной темы необходима на любом этапе проектирования и управления химико-технологическими процессами.

Теоретическое обоснование

Каталитические процессы имеют ряд важных преимуществ по сравнению с некаталитическими. Кроме того, что применение катализаторов резко ускоряет скорости химических реакций, процессы с их использованием могут быть организованы как непрерывные, безотходные и менее энергоемкие, отличающиеся высокими технико-экономическими показателями и обеспечивающие более высокий выход целевых продуктов.

Катализаторы – это вещества, которые, многократно вступая в промежуточное взаимодействие с участниками реакции, изменяют ее механизм и увеличивают скорость. При этом они восстанавливают свой химический состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий.

Влияние катализатора на механизм химической реакции можно пояснить на примере реакции $A+B \rightarrow D$, имеющей без катализатора энергию активации E_0 (рис. 1). Рассмотрим энергетическую диаграмму этой реакции:

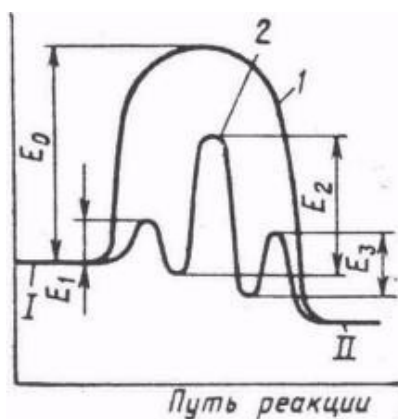


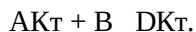
Рисунок 1 - Энергетические диаграммы каталитической и некаталитической реакций

I и II – энергетические уровни исходных реагентов и продуктов реакции; 1 – путь реакции без катализатора; 2 – путь каталитической реакции

Ход реакции без катализатора на энергетической диаграмме изображен кривой 1. В присутствии катализатора механизм реакции изменяется, и она протекает через несколько последовательных стадий в соответствии с кривой 2. Например, первой стадией может быть образование промежуточного активированного комплекса АКт:



Затем активированный комплекс реагирует со вторым реагентом с образованием комплекса катализатора и продукта:



Последней стадией является разложение комплекса DKт с образованием продукта D и высвобождением катализатора для нового каталитического цикла:



Каждая из этих последовательных стадий характеризуется своими значениями энергии активации E_1, E_2, E_3 , но, как правило, высота каждого из этих потенциальных барьеров ниже энергии активации E_0 . Таким образом, в присутствии катализатора реакция протекает по энергетически более выгодному пути, что позволяет проводить процесс с большей скоростью.

Исходное (I) и конечное (II) энергетические состояния реакционной системы в присутствии катализатора и без него остаются одинаковыми. Следовательно, **катализатор не может изменить состояние химического равновесия, которое не зависит от пути реакции**. Роль катализатора состоит лишь в изменении скорости достижения состояния равновесия. Катализатор может увеличивать скорость только тех процессов, которые разрешены термодинамически, но не может инициировать термодинамически невозможные реакции.

Некоторые химические реакции без катализаторов практически неосуществимы из-за слишком большой энергии активации. Казалось бы, что для преодоления высокого энергетического барьера можно повысить кинетическую энергию молекул, т.е. увеличить температуру. Но для многих обратимых экзотермических реакций повышение температуры приводит к смещению равновесия в обратную сторону и делает реакцию неразрешенной термодинамически. В таких случаях применение катализатора не только оправдано, но и необходимо. Катализатор снижает энергию активации реакции и позволяет тем самым проводить ее при существенно более низких температурах. Очень важна роль катализаторов в осуществлении сложных реакций, так как катализаторы обладают способностью избирательно влиять на скорость только какой-то одной нужной реакции.

В качестве примера рассмотрим реакцию синтеза аммиака, характеризующуюся очень большим значением энергии активации (примерно 280 кДж/моль). Для преодоления такого высокого энергетического барьера реагенты необходимо было бы нагреть до температур выше 1000°C, при которых равновесная степень превращения даже при очень высоких значениях давления ничтожно мала.

В присутствии катализатора на основе железа энергия активации синтеза аммиака снижается примерно до 160 кДж/моль, что позволяет проводить реально процесс с достаточно высокой скоростью при температурах 400-500°C и высоких давлениях, достигая 20-35%-ной степени превращения исходного сырья.

Чрезвычайно важна роль катализаторов в осуществлении сложных реакций, так как катализаторы обладают способностью избирательно влиять на скорость только какой-то одной нужной реакции. Так, например, сейчас трудно представить процесс крекинга нефтепродуктов (система сложных последовательных и параллельных реакций) без селективно действующих цеолитных катализаторов, позволяющих направить процесс в сторону получения высококачественного бензина.

Каталитические процессы подразделяют на две большие группы – гомогенные и гетерогенные. Наибольшее распространение в промышленности получили гетерогенно- каталитические процессы. В свою очередь, подавляющее большинство гетерогенно- каталитических процессов такие, в которых границей раздела фаз служит поверхность

твердого катализатора, находящегося в газообразной или жидкой реакционной среде. Существенным преимуществом таких процессов является простота разделения продуктов реакции и частиц катализатора для повторного использования катализатора.

Подбор катализаторов для проведения промышленных процессов – задача чрезвычайно сложная. Катализаторы очень специфичны по отношению к различным химическим реакциям. Твердые катализаторы – это, как правило, высокопористые вещества с развитой внутренней поверхностью, характеризующиеся определенной пористой и кристаллической структурой, активностью, селективностью и рядом других технологических характеристик. Наиболее важные характеристики твердых катализаторов:

1) **Активность** – это мера ускоряющего воздействия катализатора по отношению к данной реакции. При сравнении разных катализаторов обычно выбирают более активный, если он удовлетворяет основным технологическим требованиям. В связи с большим разнообразием каталитических процессов не существует единого количественного критерия активности. Это связано с тем, что применение различных катализаторов даже для одной и той же химической реакции может по-разному изменить ее механизм. Как правило, применение катализатора приводит к изменению и порядка реакции, и энергии активации, и предэкспоненциального множителя. Количественным критерием активности катализатора для данной реакции может служить, например, константа скорости, измеренная для разных катализаторов в сопоставимых условиях. Такой подход применим, если для всех сравниваемых катализаторов данной группы остается одинаковым порядок реакции. Иногда сравнивают катализаторы по скорости реакции или по степени превращения реагентов в стандартных условиях, по количеству реагентов, вступающих во взаимодействие в единицу времени на единице поверхности катализатора (производительности или напряженности катализатора) и т.п.

2) **Селективность** – это способность катализатора избирательно ускорять целевую реакцию при наличии нескольких побочных. Сложные каталитические реакции могут протекать по нескольким термодинамически возможным направлениям с образованием большого числа различных продуктов. Преобладающее направление зависит от используемого катализатора, причем не всегда ускоряется процесс, термодинамически самый выгодный из нескольких возможных. Количественно селективность катализатора можно оценить как селективность процесса – интегральную или дифференциальную. Селективность зависит не только от выбранного катализатора, но и от условий проведения процесса, от области протекания гетерогенно-каталитического процесса и т.д.

Если одновременно протекает несколько параллельных реакций, можно подобрать разные селективные катализаторы для каждой из этих реакций. Например, в присутствии оксида алюминия или оксида тория этанол разлагается преимущественно на этилен и воду:



В присутствии серебра, меди и других металлов практически имеет место только реакция дегидрирования спирта с образованием уксусного альдегида:



В присутствии смешанного катализатора ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$) с достаточно высокой селективностью идут реакции дегидратации и дегидрирования с образованием бутадиена:



3) **Температура зажигания** – это минимальная температура, при которой технологический процесс начинает идти с достаточной для практических целей скоростью. Понятие "зажигание", означает, что при увеличении температуры выше предела, равного $T_{\text{зж}}$, происходит резкое, скачкообразное увеличение скорости реакции. Так как каждый катализатор характеризуется своими кинетическими параметрами, то и температуры зажигания будут различными для разных катализаторов. С технологической точки зрения лучше использовать катализаторы с низкой температурой зажигания, что позволяет снизить энергетические затраты на предварительный нагрев реакционной смеси. Особенно важно иметь невысокую температуру зажигания катализатора при проведении обратимых

экзотермических реакций, тогда невысокие температуры проведения процесса позволяют сместить равновесие реакции в сторону образования продуктов.

4) **Пористая структура катализатора** – характеризуется размерами и формой пор, пористостью (отношением свободного объема пор к общему объему), удельной поверхностью (поверхностью, приходящейся на единицу массы или объема). При выборе твердого вещества, которое должно служить активным катализатором гетерогенных газовых реакций, важную роль играет доступность поверхности. Чем больше для данного катализатора поверхность, доступная для реагирующих молекул, тем выше скорость расходования реагентов в единицу времени при использовании того же количества катализатора. Промышленные катализаторы всегда имеют развитую внутреннюю поверхность, иначе весьма небольшая внешняя поверхность быстро подвергалась бы отравлению, и катализатор вскоре утрачивал бы активность. Чем выше пористость катализатора и чем меньше диаметр пор, тем больше внутренняя поверхность. Современные катализаторы характеризуются большими значениями удельной поверхности (до 10-100 м²/г). Однако распределение пор по размерам может оказаться таким, что часть поверхности катализатора окажется недоступной для молекул большого размера и, кроме того, скорость превращения реагентов в конечные продукты может уменьшаться вследствие затруднения диффузии реагентов внутри пор. Для получения катализаторов с развитой пористой структурой используют специальные методы их приготовления. Стараются применять в качестве катализаторов природные или искусственные высокопористые адсорбенты (алюмосиликаты, цеолиты, силикагель, активированный уголь и т. д.). Эти вещества употребляют также как носители, на поверхность которых наносят активные компоненты.

5) **Кристаллическая структура катализатора** – различные кристаллические модификации одного и того же вещества могут обладать сильно отличающейся каталитической активностью. Например, переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (это происходит при температуре около 1200°C) на несколько порядков снижает активность этого вещества как катализатора.

Часто введение очень небольшого количества (долей процента) какой-либо посторонней добавки к основному катализатору приводит либо к резкому повышению его активности, либо, наоборот, к снижению активности на несколько порядков. В первом случае говорят о **промотировании**, во втором – об **отравлении**.

Механизм промотирования твердых катализаторов может быть различным. Добавки могут вступать с основным катализатором в химическое взаимодействие, образуя на поверхности продукты, обладающие более высокой каталитической активностью. Они могут изменять условия взаимодействия с реагентами в местах контакта основного компонента и промотора, а также увеличивать дисперсность или стабилизировать пористую и кристаллическую структуру катализатора и т.п.

Например, каталитическая активность V_2O_5 по отношению к реакции окисления диоксида серы повышается в сотни раз при добавлении небольших количеств сульфатов щелочных металлов; введение 2-3 % Al_2O_3 в катализатор синтеза аммиака (пористое железо) позволяет создать стабильную геометрическую структуру, не меняющуюся под воздействием реакционной среды в течение длительного времени.

Практическому использованию каталитических процессов часто препятствует снижение активности катализатора при воздействии на него веществ, называемых каталитическими ядами. Это объясняется в соответствии с теорией активных центров, согласно которой каталитическую активность проявляет не вся поверхность катализатора, а лишь некоторые ее участки, обладающие определенным энергетическим и геометрическим соответствием реагирующим молекулам – активные центры. Каталитические яды блокируют эти активные центры, образуя с ними поверхностные химические соединения.

Отравление бывает обратимым и необратимым. При обратимом отравлении активность катализатора постепенно восстанавливается, если в реакционной смеси больше не содержится каталитического яда. При необратимом отравлении действием свежей реакционной смеси активность восстановить не удастся. Одно и то же вещество может

вызвать как обратимое, так и необратимое отравление в зависимости от продолжительности его действия, концентрации в реакционной смеси, температуры процесса. С целью удлинения срока службы промышленных катализаторов в технологических схемах предусматривают тщательную очистку реагирующих веществ от примесей, являющихся каталитическими ядами.

Часто ядами выступают соединения серы, сероводород, диоксид серы, мышьяк.

Для железного катализатора синтеза аммиака каталитическими ядами являются кислород и оксидосодержащие соединения (CO , CO_2 , H_2O). При содержании $1 \cdot 10^{-2} \%$ CO в газовой смеси, поступающей на катализатор, работающий при давлении 30 МПа и температуре 450°C , через 6 сут. активность катализатора уменьшается на 25 %. Его активность можно полностью восстановить за 1 сут. работы с чистым газом. При содержании $5 \cdot 10^{-2} \%$ CO в исходном газе через 3 сут. активность катализатора падает на 67 %, а через 4 сут. работы на чистом газе полностью восстанавливается. При температуре 500°C и содержании $5 \cdot 10^{-3} \%$ O_2 концентрация в газе на выходе падает на 4 % и применение чистого газа уже не восстанавливает прежнюю активность катализатора.

В ряде случаев катализатор отравляется побочными продуктами реакции. Так, в реакциях органических соединений (крекинга, дегидрирования, изомеризации) отравление катализаторов часто происходит в результате образования высокоуглеродистых полимерных соединений – так называемого кокса, покрывающего поверхность катализатора. Для его удаления цикл каталитической реакции сменяют циклом регенерации – катализатор продувают при высокой температуре около $500\text{--}700^\circ\text{C}$ воздухом для выжигания кокса (перевод в CO_2).

Гетерогенно-каталитическая реакция на поверхности твердого катализатора – это сложный многостадийный процесс. Наблюдаемая общая скорость каталитической реакции зависит от относительных скоростей нескольких различных по своей физической и химической природе стадий. Основные стадии взаимодействия газообразных реагентов с зерном пористого катализатора показаны на рис. 2.

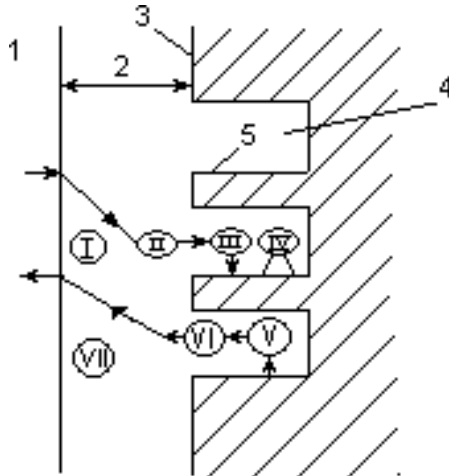


Рисунок 2 – Элементарные стадии гетерогенного катализа в системе Г–Т

1 – турбулентный поток газа; 2 – пограничный слой газа; 3 – наружная поверхность катализатора; 4 – поры катализатора; 5 – внутренняя поверхность пор; I – внешняя диффузия реагирующих веществ из ядра потока к поверхности зерна катализатора; II – внутренняя диффузия реагентов в порах зерна катализатора; III – активированная адсорбция веществ на поверхности катализатора с образованием поверхностных непрочных химических соединений – активированных комплексов; IV – перегруппировка атомов с образованием поверхностных комплексов «продукт-катализатор»; V – десорбция продукта с поверхности; VI – внутренняя диффузия продукта в порах зерна катализатора; VII – внешняя диффузия продукта реакции от поверхности зерна катализатора в ядро потока

Общая скорость гетерогенно-каталитического процесса лимитируется наиболее медленной из перечисленных элементарных стадий. Иногда наиболее медленной стадией

оказывается химическое взаимодействие на поверхности катализатора, а иногда – диффузионные процессы. В зависимости от лимитирующей скорости стадии различают каталитические процессы, происходящие в кинетической, внутридиффузионной и внешнедиффузионной области.

В **кинетической области** (стадии 3-5) протекают, как правило, процессы на малоактивных катализаторах с малыми размерами зерен и крупными порами при турбулентном режиме движения потока реагентов и сравнительно низких температурах. Увеличение скорости каталитических процессов в кинетической области достигается, прежде всего, повышением температуры.

Во **внутридиффузионной области** (стадии 2 и 6) ускорить процессы можно путем применения катализаторов с меньшим размером зерен и более крупными порами. Однако при увеличении размеров пор резко уменьшается удельная поверхность катализатора. Поэтому надо находить оптимальную структуру катализатора, при которой поры достаточно доступны для участников реакции. Внутридиффузионная область характерна для проведения процессов в стационарном (фильтрующем) слое катализатора.

Во **внешнедиффузионной области** (стадии 1 и 7) протекают процессы на высокоактивных катализаторах. Для увеличения скорости процесса применяют высокие линейные скорости потока реагентов, создают его турбулизацию путем перемешивания.

Вопросы и задания

1. Дайте общее представление о катализе.
2. Перечислите технологические характеристики твердых катализаторов.
3. Объясните такие понятия, как промотирование и отравление катализаторов.
4. Охарактеризуйте основные стадии гетерогенно-каталитических процессов.

Рекомендуемая литература

Основная литература:

Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки и специальностям / И. М. Кузнецова [и др.] ; под ред. Х. Э. Харлампиди. – Изд. 2-е, перераб. – Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2013. – 447 с.

Интернет-ресурсы:

<http://www.chem.msu.ru> – сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета.

<http://lib.muctr.ru> – сайт Информационно-библиотечного центра Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

<http://library.spbu.ru> – сайт научной библиотеки им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Практическое занятие № 14. Общие представления о синтезе метанола

Цель: изучить общие представления о синтезе метанола в химико-технологических процессах.

Формируемые компетенции

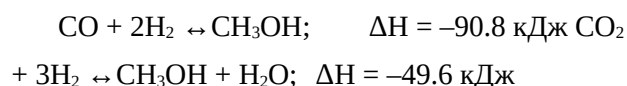
способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения (ПК-4)

Актуальность темы:

Метанол по значению и масштабам производства является одним из важнейших многотоннажных продуктов, выпускаемых современной химической промышленностью. (крупнейший российский производитель открытое акционерное общество «Метафракс» в Губахе, Пермский край. «Невинномысский Азот» производит 550 тыс. т и находится на 4 месте в России, а «Новочеркасский завод синтетических полимеров» 120 тыс. т и собирается доводить до 1 млн. Крупнейшим мировым производителем метанола является США – 17% мирового выпуска, затем Канада, много производств в Чили, Новой Зеландии, СНГ, России, догоняет Ближний Восток. Себестоимость порядка 500\$, 2 класс опасности, транспортируют у нас только ж/д транспортом) Он широко применяется для получения пластических масс, синтетических волокон, синтетического каучука, уксусной кислоты, антифризов, денатурирующих добавок в качестве растворителя (в России использование метанола в потребительских товарах запрещен), начинают использовать как компонент автомобильного бензина для улучшения октанового числа, (например, в Европе допускается до 3% в топливе; используется для заправки гоночных автомобилей и мотоциклов, однако разъедает алюминий, углеродистую сталь не трогает).

Теоретическое обоснование

Синтез метилового спирта по условиям проведения и по технологическому оформлению процесса аналогичен синтезу аммиака. Синтез-газ, как и азотоводородную смесь, можно получать конверсией природного газа. При синтезе метанола, как и при синтезе аммиака, взаимодействие смеси тщательно очищенных газов происходит при высоких давлениях и температуре в присутствии катализаторов. И, наконец, из-за малого выхода и тот и другой процессы являются непрерывно циклическими; причем реакцию никогда не ведут до полного превращения. Поэтому оба синтеза ведут на аналогичных установках, которые монтируют в составе одного завода. Синтез метанола основан на обратимых реакциях, описываемых уравнениями:



Обе реакции экзотермичны и протекают с уменьшением объема. Из этого следует, что для достижения максимальных значений выхода метанола и степени превращения синтез-газа необходимо проведение процесса при низких температурах и высоких давлениях.

Максимально достижимая степень превращения синтез-газа при этом ограничена условиями равновесия реакций получения метанола, которые изучены экспериментально и теоретически. На основании полученных практических данных можно при приближенных расчетах ограничиться только первой реакцией, так как доля оксида углерода (IV) в исходной смеси незначительна.

Для увеличения скорости реакции необходимо повышение температуры. При этом, выбирая оптимальный температурный режим, следует учитывать образование побочных соединений: метана, высших спиртов, кислот, альдегидов, кетонов и эфиров.

Эти реакции обуславливают бесполезный расход синтез-газа и удорожают очистку метанола. Применяемый для синтеза метанола катализатор должен обладать высокой селективностью, т. е. максимально ускорять образование метанола при одновременном подавлении побочных реакций. Для синтеза метанола предложено много катализаторов. Лучшими оказались катализаторы, основными компонентами которых являются оксид цинка или медь.

На первых крупнотоннажных установках процесс осуществлялся при давлении около 30 МПа на цинк-хромовом катализаторе. В последующие годы получили широкое распространение схемы синтеза при пониженном давлении на низкотемпературных медьсодержащих катализаторах.

Катализаторы синтеза метанола весьма чувствительны к каталитическим ядам, поэтому первой стадией процесса является очистка газа от сернистых соединений. Сернистые соединения отравляют цинк-хромовые катализаторы обратимо, а медьсодержащие катализаторы – необратимо.

Необходима также тщательная очистка газа от пентакарбонила железа ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), который образуется в результате взаимодействия оксида углерода с железом аппаратуры. На катализаторе карбонил железа разлагается с выделением элементарного железа, что способствует образованию метана.

Интервал оптимальных температур, соответствующих наибольшему выходу продукта, определяется активностью катализатора, объемной скоростью газовой смеси и давлением. Процессы низкого давления (5–10 МПа) на медьсодержащих катализаторах осуществляют при температурах 220–280 °С. Для цинк-хромового катализатора характерны более высокие давления (20–30 МПа) и температуры (350–400 °С).

Максимальное давление, применяемое в промышленных синтезах, составляет 40 МПа; выше этого давления ускоряются побочные реакции и, кроме того, увеличение затрат на компрессию газа ухудшает экономические показатели процесса. В синтезах низкого давления повышение давления ограничено термической стабильностью медных катализаторов.

С возрастанием объемной скорости газа выход метанола падает. Это справедливо для синтеза как при высоком, так и при низком давлении. Такая закономерность основана на том, что с увеличением объемной скорости уменьшается время контакта газа с катализатором и, следовательно, концентрация метанола в газе, выходящем из реактора. Обычно используют 20000–40000 ч⁻¹.

Степень превращения СО за один проход составляет 15–50%, при этом в контактных газах содержится только ~ 4 % CH_3OH . С целью возможно более полной переработки синтез-газа необходимо его возвращение в рецикл после выделения метанола и воды. При циркуляции в синтез-газе накапливаются инертные примеси (метан, аргон, азот) и их концентрацию регулируют частичной отдувкой. Увеличение содержания инертных газов аналогично уменьшению парциального давления реагирующих веществ, что снижает производительность катализатора.

Состав газовой смеси существенно влияет на степень превращения сырья и производительность катализатора. В промышленных условиях всегда работают с некоторым избытком водорода; максимальная производительность наблюдается при молярном отношении $\text{H}_2:\text{CO} = 4$, на практике поддерживают отношение 2,15–2,25.

Технологический процесс получения метанола из оксида углерода и водорода включает ряд операций, обязательных для любой технологической схемы синтеза. Газ предварительно очищается от карбонила железа, сернистых соединений, подогревается до температуры начала реакции и поступает в реактор синтеза метанола. По выходе из зоны

катализа из газов выделяется образовавшийся метанол, что достигается охлаждением смеси, которая затем сжимается до давления синтеза и возвращается в процесс.

Функциональная схема производства метанола приведена на рисунке 1.

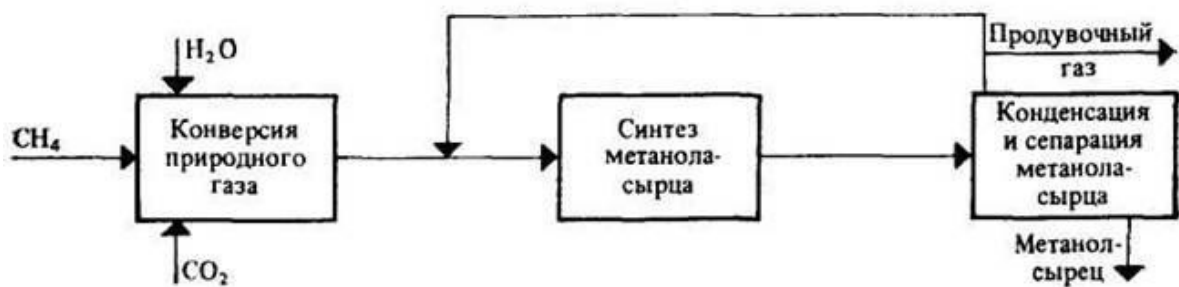


Рисунок 1 – Функциональная схема производства метанола Технологические схемы

различаются аппаратным оформлением главным образом стадии синтеза, включающей основной аппарат колонну синтеза и теплообменник.

На рисунке 2 представлена схема агрегата синтеза метанола под давлением 5.5 МПа.

Природный газ сжимается турбокомпрессором 1 до давления 3 МПа, подогревается в подогревателе 2 за счет сжигания в межтрубном пространстве природного газа и направляется на сероочистку в аппараты 3 и 4, где последовательно осуществляется каталитическое гидрирование органических соединений серы и поглощение образующегося сероводорода адсорбентом на основе оксида цинка. После этого газ смешивается с водяным паром и диоксидом углерода в соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1 : 3,3 : 0,24$. Смесь направляют в трубчатый конвертор 5, где на никелевом катализаторе происходит пароуглекислотная конверсия при 850-870 °С. Теплоту, необходимую для конверсии, получают в результате сжигания природного газа в специальных горелках. Теплоту, необходимую

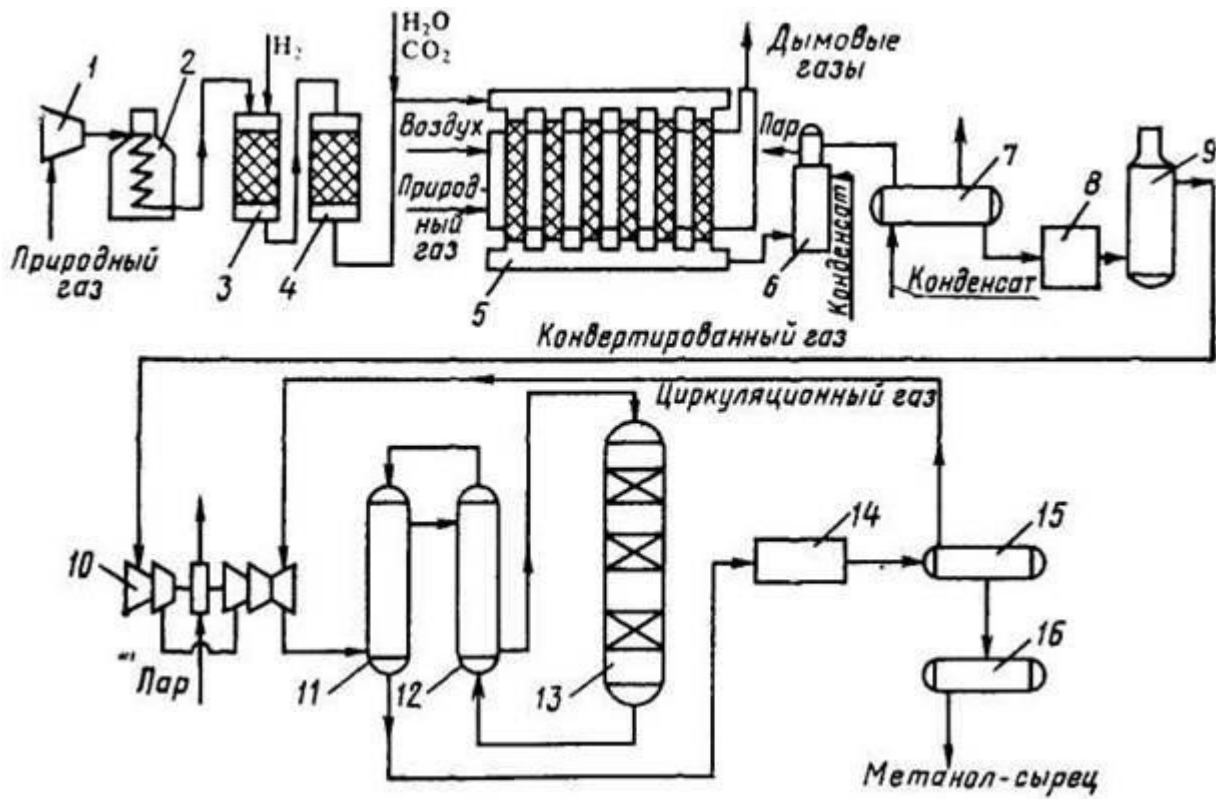


Рисунок 2 – Схема производства метанола при давлении 5 МПа

1, 10 – турбокомпрессоры; 2 – подогреватель природного газа; 3 – реактор гидрирования сернистых соединений; 4 – адсорбер; 5 – трубчатый конвертор; 6 – котел-утилизатор; 7, 11, 12 – теплообменники; 8, 14 – холодильники (АВО); 9, 15 – сепараторы; 13 – колонна синтеза; 16 – сборник

Конвертированный газ поступает в котел-утилизатор 6, где охлаждается до 280–290 °С. Затем теплоту газа используют в теплообменнике 7 для подогрева питательной воды, направляемой в котел-утилизатор. Пройдя воздушный холодильник 8 и сепаратор 9, газ охлаждается до 35–40 °С.

Охлажденный конвертированный газ сжимают до 5 МПа в компрессоре 10, смешивают с циркуляционным газом и подают в теплообменники 11, 12, где он нагревается до 220–230 °С.

Нагретая газовая смесь поступает в колонну синтеза 13, температурный режим в которой регулируют с помощью холодных байпасов. Теплоту реакционной смеси используют в теплообменниках 11, 12 для подогрева поступающего в колонну газа.

Далее газовая смесь охлаждается в холодильнике-конденсаторе 14, сконденсировавшийся метанол-сырец отделяется в сепараторе 15 и поступает в сборник 16. Циркуляционный газ возвращают на синтез, продувочные и танковые газы передают на сжигание в трубчатую печь.

Вследствие снижения температуры синтеза при низком давлении процесс осуществляется в условиях, близких к равновесию, что позволяет увеличить производительность агрегата.

Конструкция и изготовление реакторов для проведения процесса при низком давлении проще благодаря более мягким условиям синтеза. При этом применяют реакторы как шахтные, так и трубчатые.

В реакторах для синтеза при низком давлении особое внимание уделяют теплосъему, так как медьсодержащие катализаторы по сравнению с цинкхромовыми значительно более чувствительны к колебаниям температуры.

Реактор, используемый при давлении синтеза 5,5 МПа показан на рисунке 3.

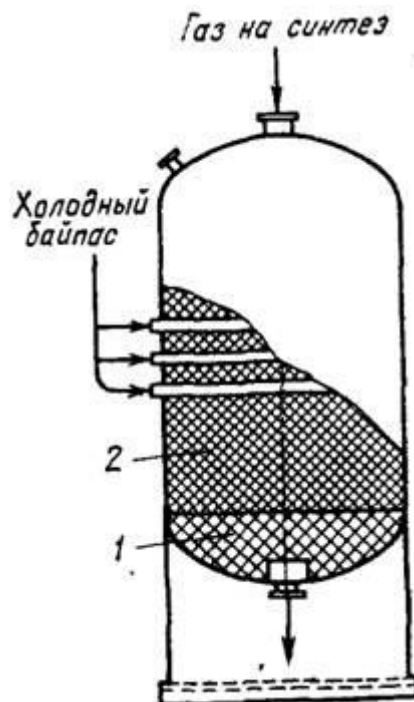


Рисунок 3 – Колонна синтеза метанола при низком давлении:

1 – фарфоровые шары; 2 – катализатор

В шахтных реакторах температурный режим регулируют с помощью байпасов, холодный газ вводят через специальные распределительные устройства. В трубчатых реакторах катализатор находится в трубках, охлаждаемых кипящей водой. Температуру катализатора поддерживают постоянной по всей длине реактора с помощью регуляторов давления, причем перегревы катализатора практически исключены. Выгрузка отработанного катализатора протекает тоже достаточно просто – путем снятия колосниковых решеток.

Вопросы и задания

1. Дайте общее представление о физико-химических основах процесса синтеза метанола.
2. Охарактеризуйте функциональную схему синтеза метанола.
3. Охарактеризуйте технологическую схему синтеза метанола.

Рекомендуемая литература

Основная литература:

- Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки и специальностям / И. М. Кузнецова [и др.] ; под ред. Х. Э. Харлампиди. – Изд. 2-е, перераб. – Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2013. – 447 с.

Дополнительная литература:

- Бесков, В. С. Общая химическая технология : учебник для вузов / В. С. Бесков. – Москва : ИКЦ "Академкнига", 2006. – 452 с.
- Степовая, Н. А. Северо-Кавказский федеральный университет). Теоретические основы химической технологии : учеб. пособие : Направление подготовки 240100.62 - Химическая технология. Профиль подготовки -химическая технология неорганических веществ. Бакалавриат / Н. А. Степовая, Л. В. Пешкова, Л. А. Проскурнин ; Сев.-Кав. федер. ун-т. - Ставрополь :СКФУ, 2013. – 179 с.
- Лабораторный практикум по общей химической технологии : учеб. Пособие / [В.А. Аверьянов] и др. ; под ред. В.С. Бескова. – 2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 279 с.

Интернет-ресурсы:

- <http://www.chem.msu.ru> – сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета.
- <http://lib.muctr.ru> – сайт Информационно-библиотечного центра Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
- <http://library.spbu.ru> – сайт научной библиотеки им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Практическое занятие № 15. Общие представления о производстве серной кислоты

Цель: изучить общие представления о производстве серной кислоты

Формируемые компетенции

способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения (ПК-4)

Актуальность темы:

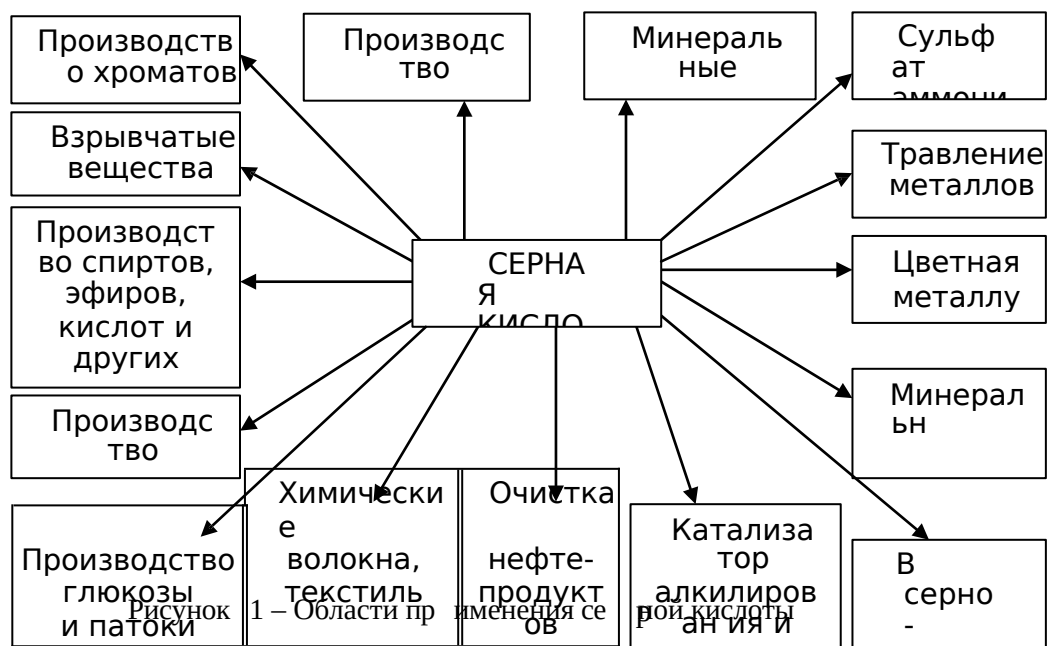
Мировое производство серной кислоты составляет свыше 180 млн. т, что превышает выпуск соляной, азотной, уксусной и других кислот вместе взятых. Это связано с тем, что она самая дешевая из всех кислот, не дымит (почти не испаряется), в широком диапазоне температур находится в жидком состоянии, в концентрированном виде не разрушает черные металлы и в то же время является одной из самых сильных кислот.

Области применения серной кислоты чрезвычайно обширны (рис. 1). Значительная часть ее используется в производстве минеральных удобрений (от 30 до 60%), а также в производстве красителей (от 2 до 16%), химических волокон (от 5 до 15%) и металлургии (от 2 до 3%). В нефте- и газопереработке используется в процессах осушки газов, кислотной очистки нефтепродуктов.

Теоретическое обоснование

Этот процесс – один из самых многотоннажных среди неорганических производств и занимает одно из ведущих мест в химической технологии. Больше всего серной кислоты производится в США – свыше 30 млн. т. Другими крупными ее производителями являются Германия и Япония. Важнейшими центрами производства кислоты в России являются: Щелково, Новомосковск, Воскресенск, Дзержинск, Березняки, Пермь. Мировое производство серной кислоты составляет свыше 180 млн. т, что превышает выпуск соляной, азотной, уксусной и других кислот вместе взятых. Это связано с тем, что она самая дешевая из всех кислот, не дымит (почти не испаряется), в широком диапазоне температур находится в жидком состоянии, в концентрированном виде не разрушает черные металлы и в то же время является одной из самых сильных кислот.

Области применения серной кислоты чрезвычайно обширны (рис. 1). Значительная часть ее используется в производстве минеральных удобрений (от 30 до 60%), а также в производстве красителей (от 2 до 16%), химических волокон (от 5 до 15%) и металлургии (от 2 до 3%). В нефте- и газопереработке используется в процессах осушки газов, кислотной очистки нефтепродуктов.



Серной кислотой называют не только моногидрат H_2SO_4 , но и его водные растворы ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$), а также растворы SO_3 в моногидрате (олеум $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$). Основные виды серной кислоты, выпускаемые российскими заводами:

- башенная, содержащая 75% H_2SO_4 в смеси с водой;
- контактная, содержащая 92,5-94% H_2SO_4 в смеси с водой;
- олеум, содержащий 18,5-24% SO_3 в смеси с H_2SO_4 .

Основными видами сырья для производства серной кислоты являются элементарная сера (~ 50% производства) и серный или железный колчедан FeS_2 (~ 30%). Особое место в сырьевом балансе занимают также отходящие газы цветной металлургии с высоким содержанием SO_2 .

1. ЖЕЛЕЗНЫЙ КОЛЧЕДАН. Природный железный колчедан представляет сложную породу, состоящую из сульфида железа FeS_2 , сульфидов других металлов (меди, цинка, свинца, никеля, кобальта и др.), карбонатов металлов и пустой породы. На территории РФ существуют залежи колчедана, на Урале и Кавказе, где его добывают в рудниках в виде рядового колчедана. Процесс подготовки рядового колчедана к производству ставит целью извлечение из него ценных цветных металлов и повышение концентрации дисульфида железа. Схема подготовки рядового колчедана представлена на рис. 2.

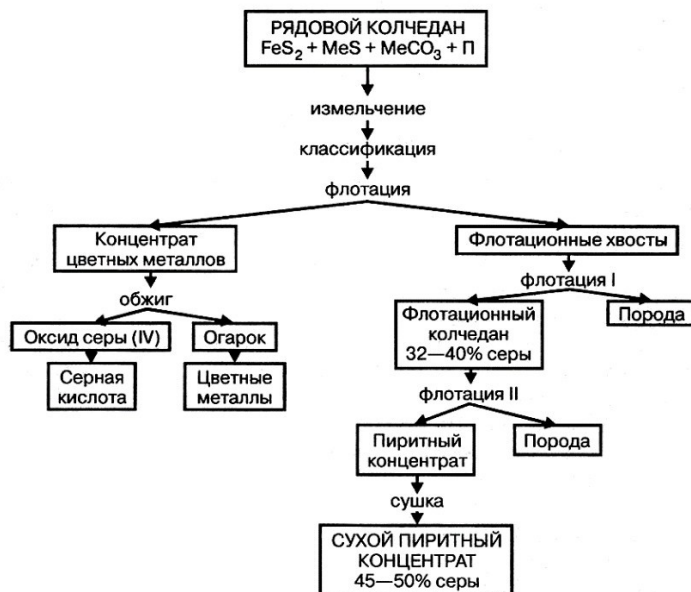


Рисунок 2 – Схема подготовки железного колчедана

2. СЕРА. Элементарная сера может быть получена из серных руд или из газов, содержащих сероводород или оксид серы (IV). В соответствии с этим различают серу самородную и серу газовую (комовую).

На территории РФ залежей самородной серы практически нет. Источниками газовой серы являются Астраханское газоконденсатное месторождение, Оренбургское и Самарское месторождения попутного газа.

Из самородных руд серу выплавляют в печах, автоклавах или непосредственно в подземных залежах (метод Фраша). Для этого серу расплавляют непосредственно под землей, нагнетая в скважину перегретую воду, и выдавливают расплавленную серу на поверхность сжатым воздухом.

3. СЕРОВОДОРОД. Источником сероводорода служат различные горючие газы: коксовый, генераторный, попутный, газы нефтепереработки. Извлекаемый при их очистке сероводородный газ достаточно чист, содержит до 90% сероводорода и не нуждается в специальной подготовке.

4. ГАЗЫ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ. В этих газах содержится от 4 до 10% оксида серы (IV) и они могут непосредственно использоваться для производства серной кислоты.

Доля сырья в себестоимости продукции сернокислотного производства достаточно велика. Поэтому технико-экономические показатели этого производства существенно зависят от вида используемого сырья.

Замена колчедана серой приводит к снижению капитальных затрат на строительство и улучшению экологической обстановки в результате ликвидации отвалов огарка и уменьшению выбросов токсичных веществ в атмосферу.

В настоящее время серная кислота производится двумя способами: **нитрозным**, существующим более 200 лет, и **контактным**, освоенным в промышленности в конце XIX и начале XX в. Контактный способ вытесняет нитрозный (башенный), им производится свыше 90% кислоты.

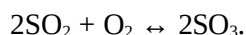
Первой стадией сернокислотного производства по любому методу является получение диоксида серы при сжигании сернистого сырья. После очистки диоксида серы (особенно в контактном методе) ее окисляют до триоксида серы, который соединяется с водой с получением серной кислоты. Окисление SO_2 в SO_3 в обычных условиях протекает крайне медленно. Для ускорения процесса применяют катализаторы.

В нитрозном способе, источником кислорода для окисления и катализатором служат оксиды азота. Окисление SO_2 происходит в основном в жидкой фазе и осуществляется в башнях с насадкой (по аппаратному признаку способ называют башенным). Конечным продуктом сразу является H_2SO_4 :



Этим способом получают загрязненную примесями разбавленную 75-77%-ную серную кислоту, которая используется для производства минеральных удобрений.

В контактном способе, который уже практически вытеснил нитрозный, окисление SO_2 до SO_3 осуществляется кислородом воздуха на твердых катализаторах:



Серную кислоту получают на последующей стадии процесса путем абсорбции.

Общая схема химического производства серной кислоты из колчедана состоит из четырех химико-технологических процессов (ХТП):

1. получение обжигового газа с высоким содержанием SO_2 ;
2. очистка обжигового газа от примесей и осушка;
3. каталитическое окисление содержащегося в газе SO_2 до SO_3 ;
4. абсорбция SO_3 из газа с получением серной кислоты или олеума.

На структурной схеме производства (рис. 3) показана последовательность осуществления

процессов и получаемые на разных стадиях продукты.

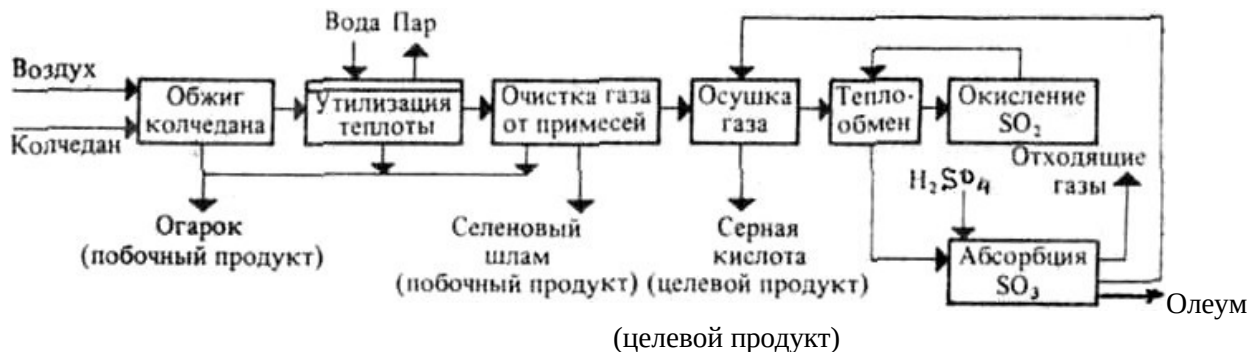


Рисунок 3 – Структурная схема производства H₂SO₄ из колчедана

Каждый из перечисленных процессов имеет свои особенности, поэтому рассмотрим процесс получения серной кислоты постадийно.

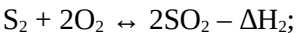
Содержание серы в колчедане (пирите) FeS₂ обычно колеблется от 35 до 50%. При взаимодействии с кислородом воздуха при высокой температуре происходит окисление (обжиг) FeS₂. Химизм процесса включает две группы превращений:

1. Целевые реакции, приводящие к образованию SO₂:

– термическая диссоциация FeS₂



– окисление элементарной серы S₂



– окисление сульфида железа FeS



Поскольку скорости всех трех реакций близки, можно записать общее уравнение экзотермической реакции обжига колчедана:



2. Побочные реакции:

– при температуре ниже 600°C окисление FeS₂ идет с образованием сернокислого железа Fe₂(SO₄)₃. Это вещество катализирует преждевременное образование SO₃ из SO₂. При охлаждении в присутствии паров воды в газовой фазе может образоваться туманообразная серная кислота;

– наряду с FeS₂ окисляются и сульфиды других металлов, содержащиеся как примеси в колчедане. Их оксиды, а также кварц, алюмосиликаты вместе с оксидом железа Fe₂O₃ и остаточным неокисленным FeS образуют огарок, в котором может содержаться до 0,5-2% невыгоревшей серы;

– при окислении мышьяка, селена, теллура, также содержащихся как примеси в колчедане, их оксиды переходят в состав обжигового газа. Эти вещества являются сильными каталитическими ядами, поэтому газ необходимо подвергать очистке.

Приведенный химизм позволяет отнести процесс обжига колчедана к числу сложных, экзотермических. Для определения, одно- или двусторонний этот процесс, рассмотрим термодинамическую характеристику каждой из целевых реакций:

– при температурах ниже 500°C эндотермическая реакция разложения FeS₂ протекать не может;

– термическая диссоциация FeS₂ по своей природе химическое превращение двустороннее, однако при температурах выше 700°C реакция практически полностью смещена в сторону образования элементарной серы. Кроме того, выделяющаяся по реакции сера сразу вступает в реакцию окисления;

– процессы окисления серы и сульфида железа при температуре выше 700°C являются односторонними.

Таким образом, процесс обжига серного колчедана является односторонним гетерогенным. В ходе окисления на поверхности частицы сырья образуется слой оксидов, толщина которого увеличивается по мере выгорания серы из колчедана, и общая скорость процесса определяется скоростью диффузии газов (в первую очередь, кислорода и SO₂) в порах слоя оксидов. Следовательно, обжиг колчедана протекает во внутридиффузионной области.

Скорость процесса описывается уравнением

$$dG_{SO_2}/dt = kF\Delta c,$$

где k – коэффициент массопередачи;

F – поверхность контакта газовой и твердой фаз;

Δc – движущая сила процесса (разность концентраций вещества в фазах).

В целом процесс обжига серного колчедана кислородом воздуха можно охарактеризовать как сложный, экзотермический, гетерогенный, односторонний с внутридиффузионным торможением.

Ускорить процесс обжига можно, увеличивая значения k, F и Δc:

– для повышения коэффициента массопередачи эффективнее всего поднимать температуру. Однако при температуре выше 850°C материал в печи обжига спекается в крупные агломераты, что резко уменьшает поверхность контакта фаз. Проводить процесс обжига следует в температурном интервале 800-850°C;

– для увеличения поверхности контакта газовой и твердой фаз твердое сырье измельчают – используют тонкомолотый колчедан с размером частиц 0,03-0,3 мм;

– для увеличения движущей силы процесса необходимо повысить концентрацию FeS₂ в колчедане и кислорода в зоне обжига. Применяют флотационное обогащение рудного сырья, в результате которого удаляют пустую породу, и концентрация FeS₂ в колчедане возрастает. Повысить концентрацию кислорода можно за счет кислородного дутья (подвода кислорода в зону реакции), но этот прием сильно увеличивает затраты на процесс и поэтому не используется. Содержание кислорода в обжиговом газе должно быть в пределах 8-11% об., что достаточно для последующего окисления SO₂ до SO₃. Исходя из этого требования, рассчитывают необходимое для производства количество воздуха.

Для снятия возможных внешедиффузионных торможений, т.е. облегчения подвода кислорода к поверхности твердых частиц сырья, применяют энергичное перемешивание твердой и газовой фаз.

Химический состав обжигового газа и огарка зависит не только от состава исходного сырья, но и от конструкции реакционной печи, в которой производится обжиг колчедана. Конструкция печи влияет также на схему дальнейшей очистки обжигового газа от примесей.

На старых установках использовали механические (подовые) печи. Это полочный реактор (рис. 4а), в котором колчедан располагался на полках, а воздух проходил через его неподвижные слои. Естественно, колчедан был кусковой – тонкомолотый создавал бы значительное гидравлическое сопротивление и мог легко слипаться, что приводило бы к неоднородному горению. Чтобы сделать обжиг непрерывным процессом, твердый материал передвигался специальными скребками, вращающимися на оси. Лопатки скребков перемещали куски колчедана по полкам поочередно от оси аппарата к его стенкам и обратно, как показано на рисунке стрелками. Такое перемешивание одновременно предотвращало слипание частиц. Свежий колчедан непрерывно подавался на верхнюю полку, а огарок непрерывно выводился из реактора. В таком реакторе движущиеся скребки в высокотемпературной зоне усложняли его конструкцию, создавался неодинаковый температурный режим по полкам, было трудно организовать отвод теплоты из зоны реакции. Из-за данных трудностей содержание SO₂ в обжиговом газе не превышало более 8-9% об.

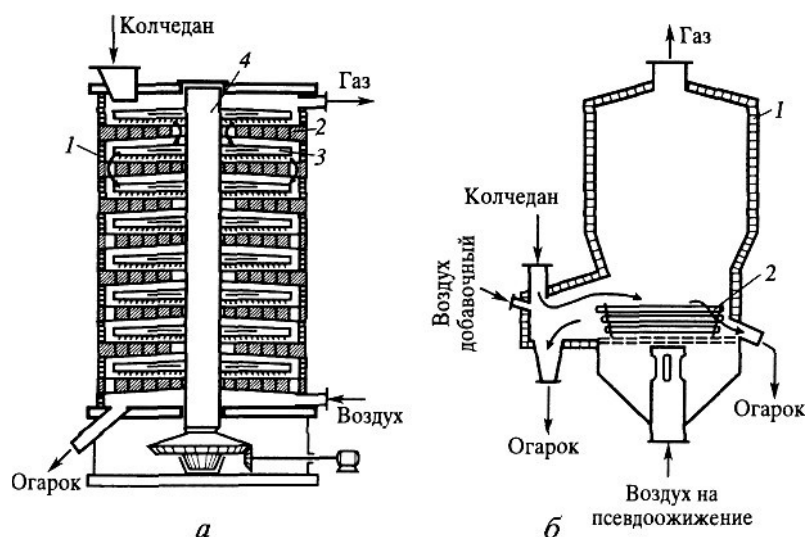


Рисунок 4 – Реакторы обжига колчедана

а – полочный (1 – корпус; 2 – полки для колчедана; 3 – вращающиеся скребки; 4 – ось привода скребков); б – печь кипящего слоя (1 – корпус; 2 – теплообменник). Направление движения твердого колчедана в реакторах указано стрелками внутри аппаратов

Основное ограничение реактора – невозможность использования мелких частиц – явилось причиной поиска другого аппаратного решения, ведь для гетерогенного процесса основной способ ускорения скорости превращения – дробление частиц.

На некоторых сернокислотных установках использовались:

- печи пылевидного обжига, в которых мелкие частицы колчедана сгорали за время падения в полую камеру;
- циклонные печи, в которые тонкомолотый колчедан подавали тангенциально вместе с горячим воздухом. Обжиг происходил при вращении частиц колчедана в потоке воздуха, расплавленный огарок удаляли через специальные отверстия в бункере.

В настоящее время для обжига колчедана применяют печи кипящего слоя (рис. 4б) с псевдоожиженным слоем тонкомолотого колчедана. Пылеобразный колчедан через питатель подается в реактор. Окислитель (воздух) подается снизу через распределительную решетку с достаточной для взвешивания твердых частиц скоростью. Это предотвращает слипание частиц и способствует хорошему контакту с газом, выравнивает температурное поле по всему слою, обеспечивает подвижность твердого материала и его переток в выходной патрубок для вывода огарка из реактора. В таком слое подвижных частиц можно расположить теплообменные элементы, причем коэффициент теплопередачи от псевдоожиженного слоя сравним с теплоотдачей кипящей жидкости. Тем самым обеспечиваются эффективный теплоотвод из зоны реакции – управление температурным режимом и использование теплоты реакции для выработки энергетического пара. Содержание SO_2 в обжиговом газе доходит до 13-15% об. Основной недостаток печей КС – повышенная запыленность обжигового газа из-за механической эрозии подвижных твердых частиц. Это требует более тщательной очистки газа от пыли в циклоне и электрофилт্রে. Подсистема обжига колчедана представлена технологической схемой, показанной на рис. 5.

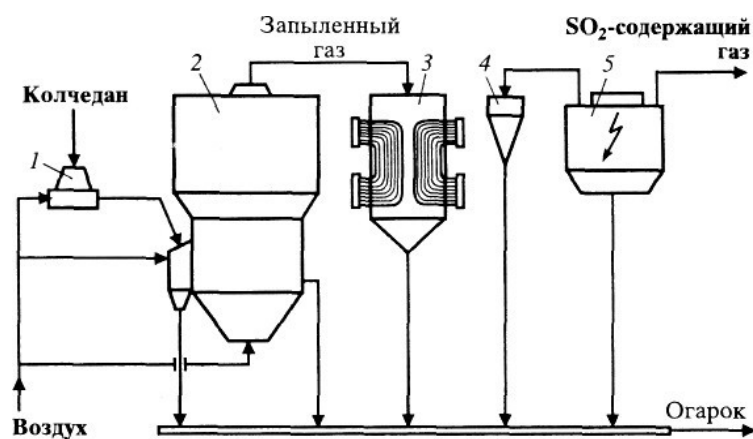


Рисунок 5 – Технологическая схема узла обжига колчедана

1 – тарельчатый питатель; 2 – печь (реактор) кипящего слоя; 3 – котел-утилизатор; Газы

обжига колчедана содержат примеси соединений фтора, селена, теллура, мышьяка и некоторые другие элементы. Естественная влага сырья также переходит в газ. При горении образуется некоторое количество SO_3 , возможно, и оксиды азота. Эти примеси приводят или к коррозии аппаратуры, или к отравлению катализатора окисления SO_2 до SO_3 , а также сказываются на качестве продукта – серной кислоты, поэтому их удаляют в промывном отделении, упрощенная схема которого приведена на рис. 6. В первой промывной башне 1 обжиговый газ охлаждается от 200-400°C до 60-70°C, здесь же улавливаются остатки пыли. Во избежание забивания насадки твердым осадком (пылью) используется полая башня. Для частичного поглощения химических примесей газ орошается 50-60%-ной серной кислотой. Разбавленная кислота образует в башне сернокислотный туман с развитой поверхностью, что способствует лучшей абсорбции примесей. Обеспыленный газ отмывается 15-20%-ной кислотой от соединений As, F, Se во второй промывной башне 2, оснащенной насадкой. Частицы тумана укрупняются, что облегчает их удаление вместе со сконденсировавшейся влагой в мокром электрофильтре 3. Эта операция необходима, поскольку капли тумана содержат растворенные примеси и вызывают сильную коррозию оборудования. Окончательное удаление остатков влаги осуществляется в сушильной башне 4, орошаемой концентрированной серной кислотой.

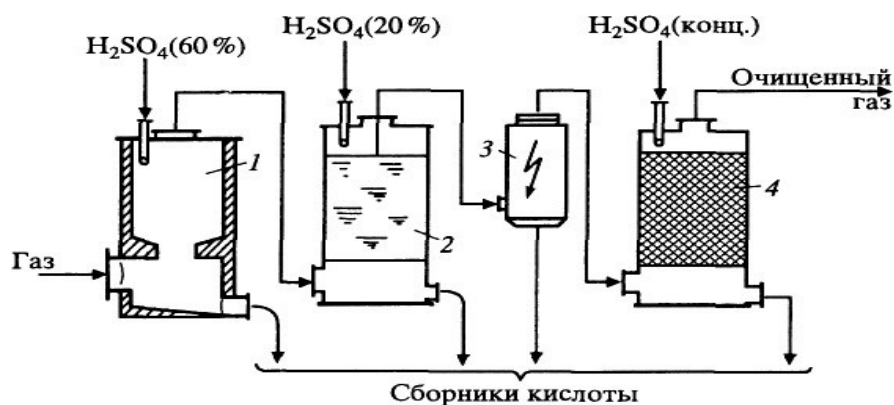
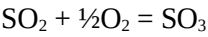


Рисунок 6 – Схема промывного отделения производства серной кислоты 1, 2 – промывные башни; 3 – мокрый электрофильтр; 4 – сушильная башня

Очищенный газ поступает в турбогазоводувку, обеспечивающую его транспортировку через систему. Такое расположение нагнетателя рационально: во-первых, в него не попадают корродирующие вещества и, во-вторых, стадии обжига и промывки находятся под небольшим разрежением, что способствует засасыванию воздуха в систему и препятствует выбросам токсичных газов в атмосферу.

Физико-химические основы процесса. Реакция окисления диоксида серы



обратимая, экзотермическая, протекает с уменьшением объема на твердом катализаторе. Константа равновесия K_p зависит от температуры и в интервале 400-700°C описывается зависимостью:

$$\lg K_p = 4905/T - 4,6455.$$

Зависимость равновесной степени превращения SO_2 от температуры и давления представлена в таблице 1:

Таблица 1

Температура, °C	Равновесная степень превращения SO ₂ (%) при давлении (МПа)				
	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0
400	99,2	99,6	99,7	99,9	99,9
450	97,5	98,9	99,2	99,6	99,7
500	93,4	96,9	97,8	99,0	99,3
550	85,5	92,9	94,9	97,7	98,3
600	73,4	85,8	89,5	95,0	96,4

Степени превращения, представляющие промышленный интерес (около 99%) достигаются при температурах 400-420°C. Так как давление не сильно влияет на x_p , в промышленности процесс проводят при давлении, близком к атмосферному.

Взаимодействие диоксида серы с кислородом, как это следует из стехиометрического уравнения, является реакцией тримолекулярной – должны встретиться три молекулы для совершения акта взаимодействия. Энергия активации весьма велика и составляет более 300 кДж/моль SO_3 .

Это обстоятельство вынуждает применять катализатор, что ведет к изменению маршрута взаимодействия, снижению энергии активации и, следовательно, увеличению константы скорости реакции.

На оксидно-железном катализаторе (Fe_2O_3) энергия активации составляет $E_k = 160$ кДж/моль. Катализатор характеризуется высокой температурой зажигания t_z 600 650 оС, и равновесная степень превращения SO_2 $x_p \approx 70\%$.

Для ванадиевых катализаторов с калиевым активатором (nV_2O_5 mK_2O) суммарная скорость реакции выражается уравнением:

$$u = \frac{dC_{SO_3}}{d} = k_k \frac{C_{SO_2} C_{O_2}^{0.8}}{C_{SO_3}}$$

$n = 0,8$ 1 $1,8$ и $E_k = 92$ кДж/моль. При t_z 400 оС и $x_p \approx 99\%$.

Для наиболее активного платинового катализатора (металлическая платина)

$$u = \frac{dC_{SO_3}}{d} = k_k \frac{C_{SO_2} C_{O_2}}{\sqrt{C_{SO_3}}}$$

где $C_{s^2}^*$ – равновесная концентрация SO_2

Порядок реакции $n = 1$ и $E_k = 68$ кДж/моль при $t_3 = 350^\circ \text{C}$. Однако платина не нашла применения вследствие дороговизны и лёгкой отравляемости примесями обжигового газа, особенно мышьяком. В настоящее время применяют катализатор, содержащий пятиоксид ванадия (~7%) и активатор K_2O , носителями для создания развитой поверхности служат пористые алюмосиликаты или диоксид кремния. Гранулы катализатора имеют размер не более 1,5 мм и хорошо противостоят диффузионному торможению внутри пор катализатора. Однако мелкие гранулы создают большое гидравлическое сопротивление, и поэтому применяют зерна размером 5 мм. Срок службы в среднем 4 года.

В целом мы можем классифицировать окисление диоксида серы как простой, экзотермический, двусторонний смещаемый, гетерогенно-каталитический процесс.

Процесс катализа складывается из диффузионных и кинетических стадий. В крупных гранулах катализатора суммарная скорость процесса определяется диффузией реагентов в порах, но при размерах частиц не более 5 мм лимитирующей стадией является общий акт каталитического химического взаимодействия, т.е. процесс протекает с химическим торможением.

Основным типовым технологическим приемом для простого или сложного, экзотермического, двустороннего смещаемого процесса является его проведение в полочном реакторе при понижающейся от начала к концу контактирования (от слоя к слою катализатора) температуре. Температурный режим при этом приближен к линии оптимальных температур процесса.

Для увеличения конечной степени превращения SO_2 используют двойное контактирование (рис. 7). Оно состоит в том, что окисление SO_2 ведут в два этапа. На первом этапе обеспечивают степень превращения SO_2 примерно 98%, затем удаляют SO_3 из газа путем абсорбции. Газ возвращают на окисление, при котором обеспечивается степень превращения оставшегося SO_2 примерно 95%, общая степень превращения в двойном контактировании достигает 99,5%.

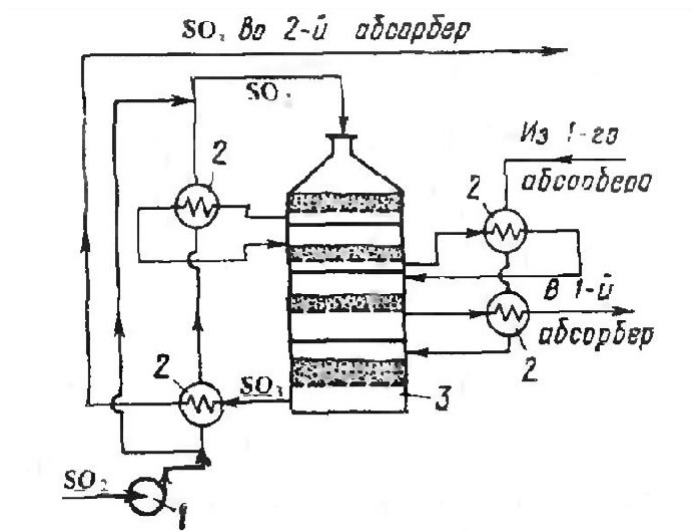
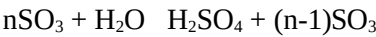


Рисунок 7 – Схема контактного отделения с двойным контактированием 1 – газодувка, 2 – газовые теплообменники, 3 – контактный аппарат

Способ выделения SO_3 зависит от того, подвергается газ осушке перед стадией окисления или нет. В первом случае SO_3 абсорбируют серной кислотой, а во втором – проводят конденсацию серной кислоты из парагазовой смеси.

На современных установках газ обязательно подвергают осушке и SO_3 абсорбируют серной кислотой.

Сначала SO₃ растворяется в серной кислоте, а затем взаимодействует с содержащейся в ней водой по реакции:



при $n > 1$ образуется олеум, $n = 1$ – 100% серная кислота (моногидрат), $n < 1$ – разбавленная серная кислота. Если в качестве продукта желательно получить олеум, содержащий SO₃, газ в начале пропускают через абсорбер, орошаемый олеумом. Газообразный SO₃ наиболее полно абсорбируется 98,3% серной кислотой. Процесс абсорбции описывается обычным уравнением:

$$Q = KFp$$

Q – количество абсорбированного SO₃; K – коэффициент абсорбции;

p – движущая сила абсорбции;

F – поверхность контакта газовой и жидкой фаз.

Поверхность контакта F увеличивают путем использования насадочных абсорберов. Процесс протекает в пленке жидкости, образующейся на развитой насадке. Коэффициент абсорбции K зависит, в первую очередь, от температуры. Она должна быть в пределах 30-50 град. С. С увеличением температуры степень абсорбции снижается, а при достижении определенной температуры процесс полностью прекращается.

Схема двухстадийного процесса абсорбции показана на рисунке 8.

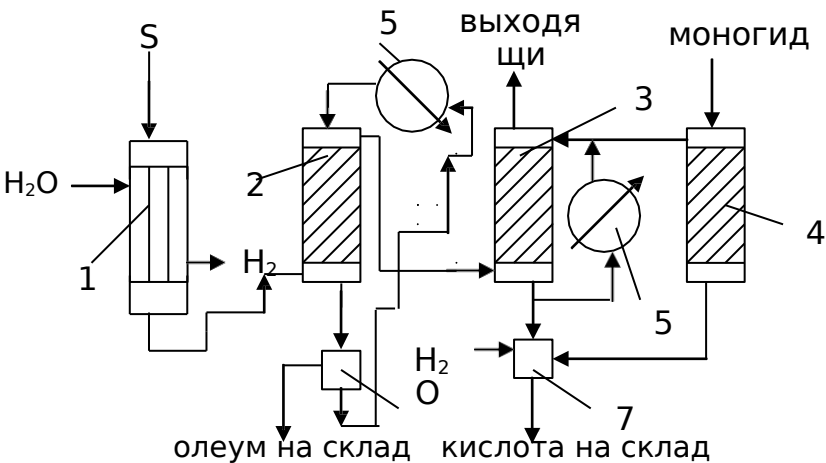


Рисунок 8 – Схема двухстадийного процесса абсорбции SO₃

1 – холодильник газа; 2 – олеумный абсорбер; 3 – моногидратный аппарат; 4 – сушильный барабан; 5 – холодильники жидкого продукта; 6, 7 – сборники олеума и моногидрата соответственно

На представленной схеме на первой стадии абсорбции SO₃ и абсорбент (20 % олеум) охлаждают до 80 °С перед абсорбцией. На второй стадии в качестве сорбента используют моногидрат.

Технологическая схема получения H₂SO₄ методом ДК-ДА

Полную технологическую схему производства серной кислоты контактным способом называют **ДК-ДА** (двойное контактирование – двойная абсорбция). Она является гораздо более сложной и включает следующие отделения:

- печное с сухой очисткой газа;
- промывное, в котором газ подвергают мокрой очистке от остатков пыли, сернокислотного тумана, контактных ядов и водяных паров;
- компрессорное;
- контактное;
- абсорбционное.

Производительность такой установки составляет до 1500 т / сутки по моногидрату. Расходные коэффициенты на 1 т моногидрата таковы: колчедан – 0,82 т, вода – 50 м³, электроэнергия – 82 кВт · ч.

Часть подобной схемы, за исключением печного отделения и отделения общей очистки печного газа, технологически однотипных для всех схем, представлена на рис. 9.

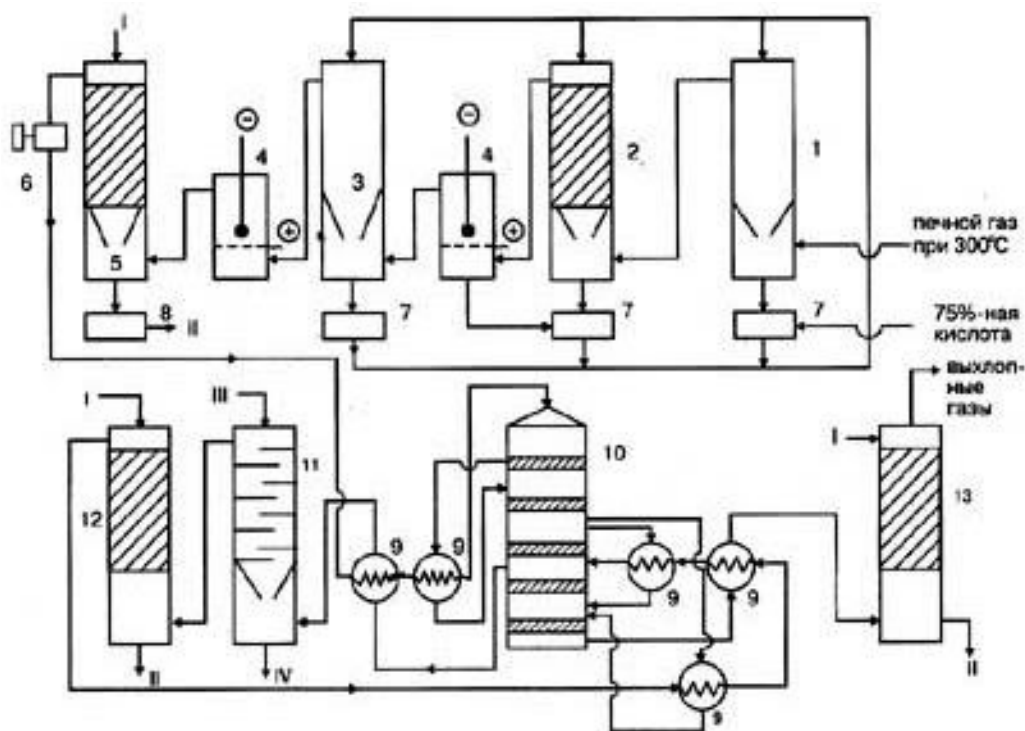


Рисунок 9 – Технологическая схема производства H₂SO₄ методом ДК-ДА

- 1 – полая промывная башня; 2 – промывная башня с насадкой; 3 – увлажнительная башня; 4 – электрофилтры; 5 – сушильная башня; 6 – турбогазодувка; 7 – сбоник 75%-ной кислоты; 8 – сборник продукционной кислоты; 9 – теплообменники; 10 – контактный аппарат; 11 – олеумный абсорбер; 12 и 13 – моногидратные абсорберы.

Потоки продуктов: I – охлажденная 98% кислота; II – продукционная кислота на охлаждение; III – охлажденный олеум или моногидрат; IV – продукционный олеум на охлаждение

Пути модернизации сернокислотного производства

Анализ состояния мирового промышленного производства серной кислоты позволяет выявить следующие возможные направления модернизации сернокислотного производства: – расширение сырьевой базы за счет использования отходов ТЭЦ, нефтепереработки, нефтехимии, металлургии и других производств;

- повышение единичной мощности установок (например, рост мощности установки в 2–3 раза снижает себестоимость продукции на 25–30 %);
- интенсификация процесса обжига FeS₂ путем использования O₂ или обогащенного им воздуха. Это уменьшает газобаланс и повышает производительность установки;

- повышение давления процесса, что повышает интенсивность работы основной аппаратуры;
- применение новых высокоактивных катализаторов с низкой температурой зажигания;
- повышение доли диоксида серы в печном газе, подаваемом на контактирование;
- максимальная утилизация теплоты реакции;
- внедрение комбинированных технологических схем, включающих производство серной кислоты и выработку электроэнергии за счет тепла реакции.

Вопросы и задания

1. Дайте общее представление о физико-химических основах процесса синтеза метанола.
2. Охарактеризуйте функциональную схему синтеза метанола.
3. Охарактеризуйте технологическую схему синтеза метанола.

Рекомендуемая литература

Основная литература:

- Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки и специальностям / И. М. Кузнецова [и др.] ; под ред. Х. Э. Харлампиди. – Изд. 2-е, перераб. – Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2013. – 447 с.

Дополнительная литература:

- Бесков, В. С. Общая химическая технология : учебник для вузов / В. С. Бесков. - Москва : ИКЦ "Академкнига", 2006. – 452 с.
- Степовая, Н. А. Северо-Кавказский федеральный университет). Теоретические основы химической технологии : учеб. пособие : Направление подготовки 240100.62 - Химическая технология. Профиль подготовки -химическая технология неорганических веществ. Бакалавриат / Н. А. Степовая, Л. В. Пешкова, Л. А. Проскурнин ; Сев.-Кав. федер. ун-т. - Ставрополь :СКФУ, 2013. – 179 с.

Интернет-ресурсы:

- <http://www.chem.msu.ru> – сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета.
- <http://lib.muctr.ru> – сайт Информационно-библиотечного центра Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
- <http://library.spbu.ru> – сайт научной библиотеки им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Практическое занятие № 16. Общие представления о производстве аммиака

Цель: изучить общие представления о производстве аммиака

Формируемые компетенции

способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения (ПК-4)

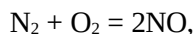
Актуальность темы:

Проблема производства аммиака тесно связана с более широким вопросом – проблемой связанного азота.

Соединения азота имеют исключительное значение для различных отраслей промышленности и сельского хозяйства (рис. 1). Их потребляют производства азотной кислоты, минеральных удобрений, полимерных материалов, взрывчатых веществ и ракетных топлив, красителей, фармацевтических препаратов. Важнейшее значение имеет азот для жизни на Земле, являясь одним из основных элементов, входящих в состав белковых структур, без которых невозможно существование живой клетки.

Теоретическое обоснование

Азот принадлежит к числу достаточно распространенных химических элементов, но его содержание в различных сферах Земли колеблется в широких пределах. Формы существования азота в земной коре весьма разнообразны. Он входит в состав различных минералов, содержится в каменном угле, нефти и других видах ископаемого топлива. Кларк азота в земной коре равен всего 0,04 %. Основным природным источником азота является атмосфера. Масса азота в ней составляет $4 \cdot 10^{15}$ тонн, что соответствует $8 \cdot 10^4$ тонн на каждый гектар суши. Однако газообразный молекулярный азот представляет одно из самых устойчивых химических веществ. Энергия связи в молекуле азота равна 940,5 кДж/моль. В расчете на атом азот обладает одной из самых высоких энтропий, именно поэтому элементарный азот неореакционноспособен. В естественных условиях лишь незначительное количество атмосферного азота переходит в биологически усвояемую форму в результате грозных разрядов по реакции:



или непосредственно фиксируется ограниченными видами растений в форме аминокислот в ходе фотосинтеза, катализируемого ферментами:



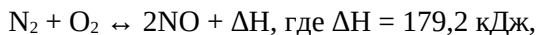
Большинство организмов (высшие растения и животные) усваивают азот в виде его соединений со степенью окисления -3 и не могут использовать азот атмосферы. То же относится и к использованию соединений азота в промышленности.

Скорость перевода атмосферного азота в состояние, в котором он может быть усвоен или реализован, в природных процессах весьма мала. В то же время, организация современного культурного земледелия связана с непрерывным уносом "усвояемого" азота с посевных площадей, достигающим 88 млн. тонн в год, а это 90% азота, необходимого для питания растений. Поэтому важнейшая задача - непрерывное пополнение запасов азота в почве в усвояемой растениями форме, то есть в виде его соединений. До конца XIX столетия источником подобного "связанного" азота служили естественные удобрения. Промышленные месторождения связанного азота известны в ограниченном количестве. Единственные в мире крупные месторождения натриевой и калиевой селитры (NaNO_3 и KNO_3) находятся в Чили. Увеличение масштабов культурного земледелия и потребности промышленности в разнообразных соединениях азота потребовали разработки

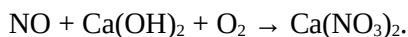
промышленных способов "связывания" атмосферного азота.

Высокая энтропия атома азота обусловила особый технологический режим проведения процессов с участием атмосферного азота: применение высоких температур, высоких давлений и специфических катализаторов. В начале XX века почти одновременно были разработаны три технических метода синтеза соединений из молекулярного азота: дуговой, цианамидный и аммиачный.

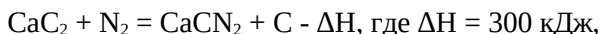
1. В основе **дугового метода** лежит эндотермическая реакция прямого окисления азота кислородом воздуха, протекающая при температуре около 3000°C в пламени вольтовой дуги:



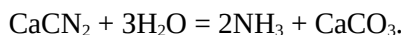
с последующим доокислением оксида азота (II) и получением нитрата кальция:



2. **Цианамидный метод** основан на способности тонкоизмельченного карбида кальция реагировать при температуре около 1000°C с молекулярным азотом с образованием кальцийцианамид:



с последующим превращением кальцийцианамид в аммиак:



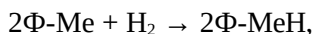
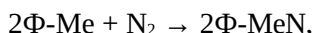
3. **Аммиачный метод**, в основе которого лежит реакция взаимодействия азота и водорода:



Сравнительная энергоемкость этих методов фиксации азота в расчете на 1 т аммиака: дуговой - $7 \cdot 10^4$ кДж, цианамидный - $1,2 \cdot 10^4$ кДж, аммиачный - $0,5 \cdot 10^4$ кДж. Энергетически наиболее выгоден аммиачный метод фиксации, что и обусловило его широкое промышленное внедрение.

В последнее время дуговой метод, не получивший промышленного применения вследствие низкого выхода оксида азота (II) и весьма высокого потребления электроэнергии, модифицируется в виде плазмохимического процесса, осуществляемого в низкотемпературной воздушной плазме. Процесс протекает при температуре $5 \cdot 10^3 - 10^4$ °C, давлении 2 МПа и времени контактирования 0,0001 с, что обеспечивает весьма высокую производительность плазменной установки.

Новым направлением в фиксации атмосферного азота является так называемый ферментативный метод с использованием комплексных соединений переходных металлов (железа, хрома, молибдена), в котором используется принцип естественной фиксации азота растениями в природных условиях:



где: Ф-Ме – комплексное соединение металла и фермента. Процесс протекает в условиях, близких к природным, при нормальном давлении и температуре 20°C.

Таким образом, вследствие разработки и внедрения промышленных методов фиксации атмосферного азота, биохимический цикл азота, характеризуемый кругооборотом – растения → животные → поступление в почву продуктов жизнедеятельности и отмирания растений и животных → биохимические процессы разложения → захват растениями усвояемых форм азота – превращается в технобиогеохимический цикл.

Функциональная схема производства аммиака
Химическая схема производства включает следующие реакции:

- паровая конверсия метана: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$;
- конверсия оксида углерода: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$;
- синтез аммиака: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$.

Все реакции протекают с участием катализаторов, и здесь записаны только основные стехиометрические уравнения. Технологические подсистемы включают очистку природного газа от серосодержащих соединений, которые являются каталитическими ядами, и очистку азотоводородной смеси от оксидов углерода. Функциональная схема производства аммиака показана на рис. 2 .

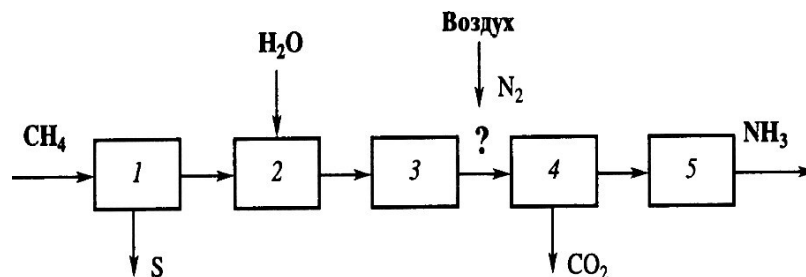


Рисунок 2 – Функциональная схема производства аммиака

1 - очистка природного газа от серосодержащих соединений; 2 - конверсия метана; 3 - конверсия оксида углерода; 4 - очистка от оксидов углерода; 5 - синтез аммиака

Вместо подсистемы получения элементарного азота стоит знак вопроса. При дальнейшем рассмотрении указанных подсистем способ выделения азота из воздуха будет обоснован.

Процесс очистки природного газа от серосодержащих соединений

Природный газ содержит примеси серосодержащих соединений, включающие меркаптаны (RSH), тиофен (гетероциклическое соединение $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$), сероуглерод (CS_2), сульфиды (R_2S), сероводород (H_2S) и др. Кроме того, при транспортировке газ одорируют — добавляют этилмеркаптан, обладающий сильным запахом. Одорирование придает специфический запах природному газу (метан - газ без запаха), так как в целях безопасности утечка взрывоопасного газа должна ощущаться окружающими. Несмотря на то, что содержание серы невелико (в среднем составляет несколько десятков мг/м^3), в целях избежания отравления катализаторов, используемых в производстве аммиака, ее содержание не должно превышать $0,5 \text{ мг/м}^3$. Технологическая схема сероочистки показана на рис. 3.

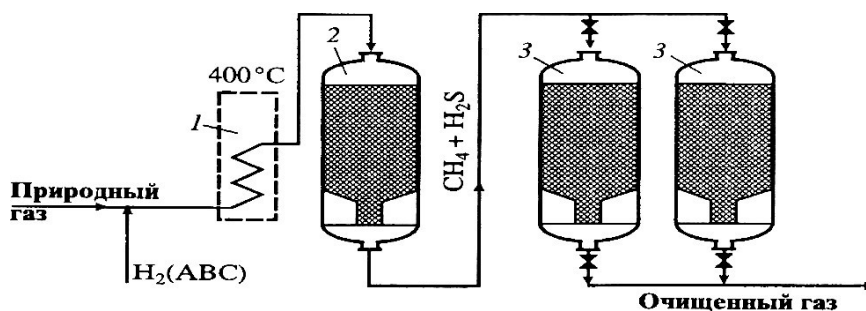
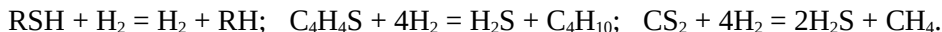
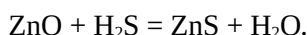


Рисунок 3 – Схема очистки природного газа от серосодержащих соединений 1 - огневой подогреватель; 2- реактор гидрирования; 3- абсорберы;
ABC - азотоводородная смесь

Для очистки от малых количеств примесей эффективны сорбционные методы, в которых различные компоненты удаляются специфичными сорбентами. Чтобы избежать многоступенчатой сорбционной сероочистки, все серосодержащие соединения прежде «приводят» в одно состояние - их гидрируют до сероводорода:



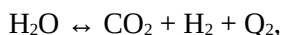
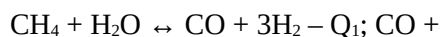
Необходимый для гидрирования водород в виде азотоводородной смеси поступает со стадий конверсии метана и оксида углерода. Процесс проводят при высоких температурах, так как используемый алюмокобальтмолибденовый катализатор становится активен в этих реакциях при температуре около 400°C. Выходящий из реактора гидрирования газ содержит серу только в виде H₂S и направляется в абсорбер, в котором и происходит, собственно, очистка газа. Поглотитель сероводорода - оксид цинка ZnO:



Полная, или статическая, сероемкость промышленного поглотителя при 400°C составляет 28% от его массы. В данном процессе используется однослойный абсорбер с неподвижным слоем зернистого поглотителя. Зона реакции (сорбции) занимает только часть слоя и продвигается по его высоте по мере насыщения сорбента серой. Когда концентрация серы в газе на выходе превышает допустимую (примерно через 2 - 3 месяца), поток переключают на другой абсорбер, а отработанный поглотитель заменяют свежим.

Процесс двухступенчатой конверсии метана

Физико-химические основы процесса. Взаимодействие метана с водой протекает на никельсодержащем катализаторе и представлено двумя обратимыми реакциями:



первая из которых — эндотермическая, вторая — экзотермическая. Влияние температуры на эти реакции различно: ее повышение благоприятно скажется лишь на протекании первой. Поскольку сначала нужно обеспечить наиболее полное превращение метана, то температуру процесса целесообразно повышать. При этом равновесие второй реакции сдвинется влево. Конверсия метана протекает с увеличением объема, и следовательно, низкое давление будет способствовать более полному превращению метана.

Согласно принципу Ле-Шателье, высокая температура и низкое давление термодинамически выгодны для конверсии метана. Но эти условия могут быть невыгодны для технологического процесса в целом. Конечная стадия - синтез аммиака - протекает при высоком давлении (30 МПа). Затраты энергии пропорциональны объему газа (числу молей n). При полном превращении метана и СО образуется 4 моля водорода, к которому для получения аммиака добавляется стехиометрическое количество азота. Если конверсию метана провести при термодинамически выгодных условиях - при атмосферном давлении, то в дальнейшем нужно будет сжать более пяти объемов азотоводородной смеси. Энергетические затраты будут меньше, если конверсию провести при промежуточном давлении, сжимая один объем газа - только метан (водяной пар поступает под давлением). Тогда энергия сжатия существенно уменьшится. Детальные техникоэкономические расчеты показали, что на стадии конверсии оптимальным будет давление 4 МПа.

Увеличение давления до 4 МПа при стехиометрическом соотношении пара к газу $\lambda = 2 : 1$ не позволяет достичь полного превращения даже при температуре 1000°C, при двукратном же избытке водяного пара ($\lambda = 4 : 1$) это достигается ($x_p = 99\%$). Такой исходный состав реакционной смеси использован в промышленности. Избыток H₂O также предотвращает образование кокса на катализаторе.

Аппаратурно-технологическое оформление процесса конверсии метана

Как было уже отмечено ранее, протеканию процесса способствует высокая температура. Катализатор в этих условиях весьма активен, и равновесие достигается быстро. Конверсия метана - реакция эндотермическая: тепловой эффект взаимодействия метана с водой $Q_1 = - 206,4$ кДж/моль и преобладает над экзотермическим эффектом другой реакции $Q_2 = + 41,0$ кДж/моль. Необходимую теплоту можно подвести через стенки обогреваемых труб, в которых находится катализатор и протекает реакция, т.е. осуществить процесс в трубчатом реакторе, или, как его называют, в трубчатой печи. Обогрев осуществляется сжиганием природного газа в факельных инжекционных горелках. Дымовые газы с температурой $900 - 1000^\circ\text{C}$ отводятся из нижней части реактора. Температура, необходимая для полного превращения метана, ограничена термостойкостью металла, из которого сделаны трубы, поэтому допустимый нагрев не превышает значений температуры $900 - 930^\circ\text{C}$. Максимальная температура на выходе из реактора будет, естественно, ниже: $800 - 830^\circ\text{C}$ и степень превращения метана на этапе паровой конверсии не превысит 75%.

Необходим второй этап – паровоздушная конверсия. Она проходит в адиабатическом реакторе, или, как его называют, шахтном конверторе, стенки которого футерованы внутри высокотемпературным материалом (торкрет-бетоном) для предохранения корпуса от перегрева. Необходимую температуру создают подачей в реактор воздуха; часть метана сгорает, и температура повышается до $960 - 1000^\circ\text{C}$. Если в трубчатом реакторе теплота подводится внешним теплообменом, то в шахтном реакторе - внутренним теплообменом.

Технологическая схема процесса конверсии метана приведена на рис. 4.

Образование азотно-водородной смеси.

На функциональной схеме производства аммиака в месте ввода азота поставлен знак вопроса. В шахтном конверторе подачей воздуха, точнее, кислорода воздуха обеспечивается нужный температурный режим процесса, но так как с воздухом вводится и азот, необходимый для синтеза аммиака, шахтный конвертор еще выполняет функцию выделения азота из воздуха. Количество подаваемого воздуха должно быть таким, чтобы соотношение $\text{H}_2 : \text{N}_2$ было стехиометрическим для синтеза аммиака, т.е. соответствовало 3:1.

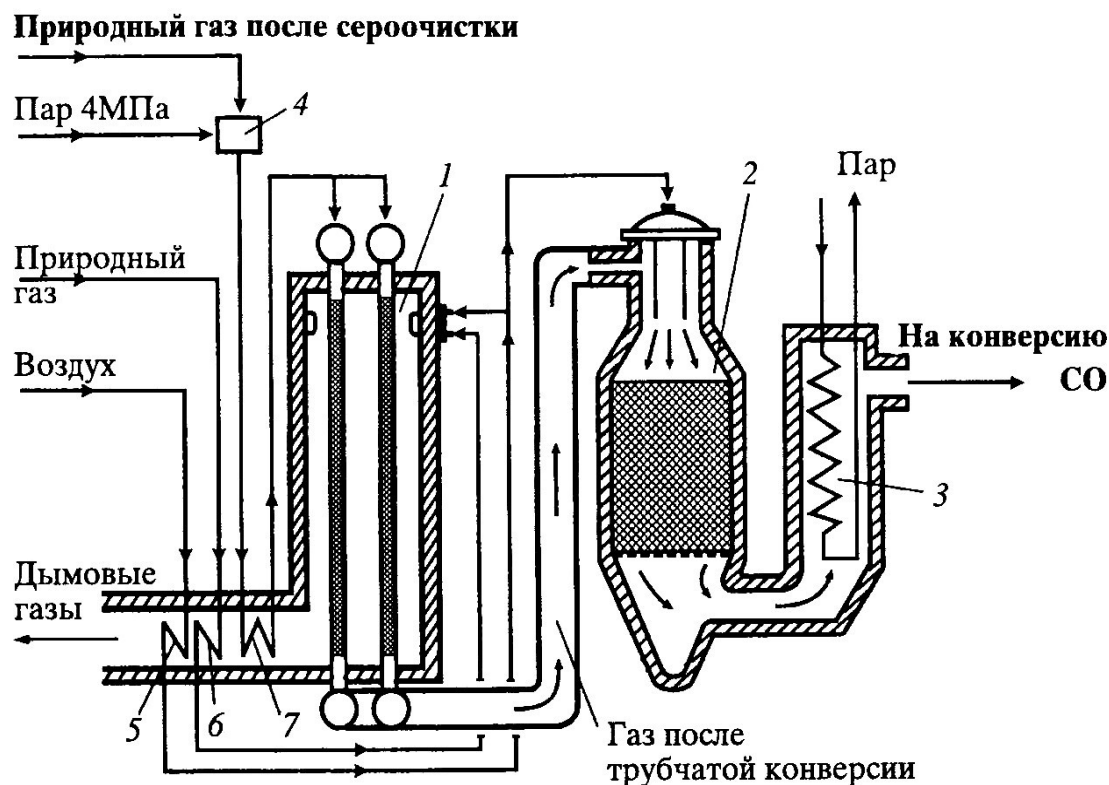


Рисунок 4 – Технологическая схема конверсии метана
1- трубчатая печь; 2 - шахтный конвертор; 3 - котел-утилизатор; 4 - смеситель; 5-7- подогреватели

Температура газа после шахтного конвертора достигает 960-1000°C, а давление из-за гидравлического сопротивления реакторов немного падает - 3,3 МПа. И разбавление реакционной смеси азотом (инертным газом), и уменьшение давления способствуют сдвигу равновесия вправо.

Ниже приведено содержание компонентов (в мас. %), образующих сухой газ после выхода из шахтного реактора:

H ₂	57-58
N ₂	22-23
CO.....	12-12,5
CO ₂	7,5-8
CH ₄	0,3
Водяной пар.....	35-39

Теплота реакционной смеси после шахтного реактора утилизируется в котле- утилизаторе 3.

Процесс конверсии СО

Физико-химические основы процесса. Высокая температура на стадии конверсии метана не позволяет использовать потенциал СО для получения водорода. Избирательную конверсию СО при низких температурах, исключая обратное протекание реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2$

+ H₂ + 41 кДж, проводят, используя специфическое действие катализатора. Селективными катализаторами конверсии СО являются железохромовый и медьсодержащий. Первый из них активен в области температур 330-430°C, температурный интервал 250-280°C второго, более активного катализатора обусловлено его дезактивацией при более высоких температурах.

Подобно окислению SO₂ реакцию проводят в реакторе с адиабатическими слоями

катализатора с охлаждением реакционной смеси между ними. Технологическая схема с промежуточным котлом-утилизатором приведена на рис. 5.

В первом слое (реакторе) загружен более термоустойчивый железохромовый катализатор, а во втором — высокоактивный медьсодержащий. Соотношение пар : газ составляет (0,6-0,7) : 1. Остаточное содержание CO не превышает 0,3-0,5%.

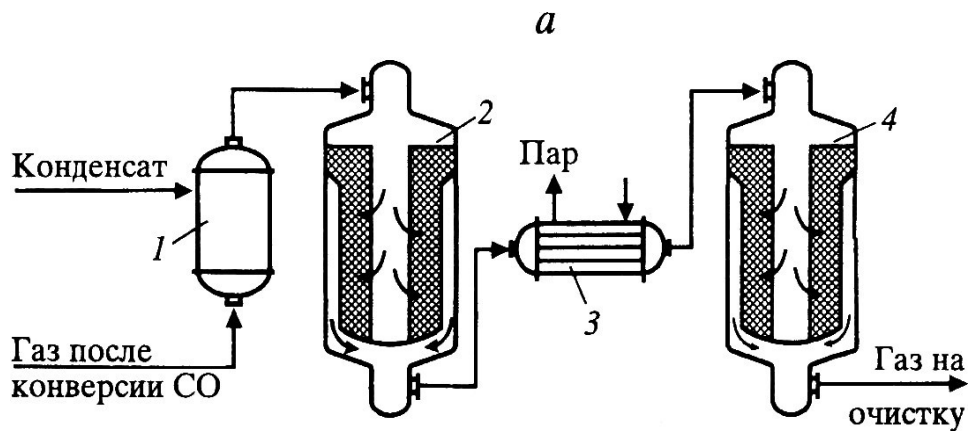
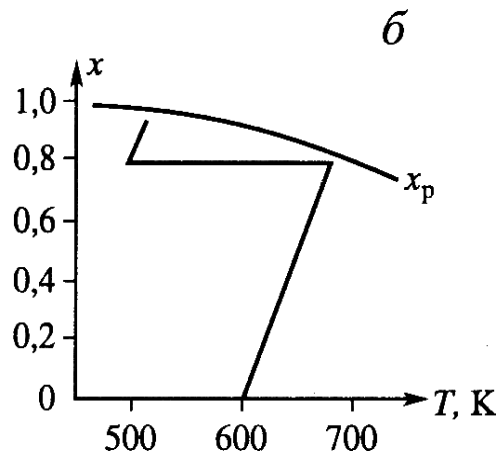


Рисунок – 5 Технологическая схема конверсии CO (а) и диаграмма «Т - х» (б) 1 - увлажнитель; 2 - реактор с железохромовым катализатором; 3 - котел-утилизатор; 4 - реактор с медьсодержащим катализатором; x_p - равновесные степени превращения CO; ломаная линия - режим процесса



Процессы очистки азотоводородной смеси от оксидов углерода Конвертированный газ содержит 17-18% CO₂ и 0,3-0,5% CO. Первая примесь - балласт для синтеза аммиака, вторая - яд катализатора. Эти примеси надо удалить. Удаление сорбцией требует специфических сорбентов (два удаляемых компонента), необходимых в большом количестве (содержание CO₂ - до 20%). В настоящее время используется два специфических способа очистки от оксидов углерода.

Физико-химические основы процесса абсорбционной очистки от CO₂. CO₂ абсорбируют 19- 21%-ным водным раствором моноэтаноламина NH₂CH₂CH₂OH:



Эта стадия называется МЭА-очистка. Поглощение CO₂ (карбонизация раствора МЭА) — обратимый процесс. С повышением температуры равновесие сдвигается влево, т.е. возможна регенерация сорбента.

Технологическая схема МЭА-очистки включает два основных аппарата: абсорбер и десорбер (рис. 6).

Над чистым МЭА-раствором равновесное давление CO₂ мало, и потому газ и жидкость подают противотоком. Абсорбер — вертикальный газожидкостный реактор насадочного или тарельчатого типа, разделенный на две секции. Сначала газ проходит нижнюю секцию абсорбера, где происходит поглощение основного количества CO₂. Эта

секция орошается не полностью (грубо) регенерированным МЭА-раствором. Доочистка происходит в верхней секции аппарата - газ, орошаемый тонко регенерированным (чистым) МЭА-раствором, выходит с остаточным содержанием CO_2 не более 0,03% (об.). Температура абсорбции не превышает 60°C .

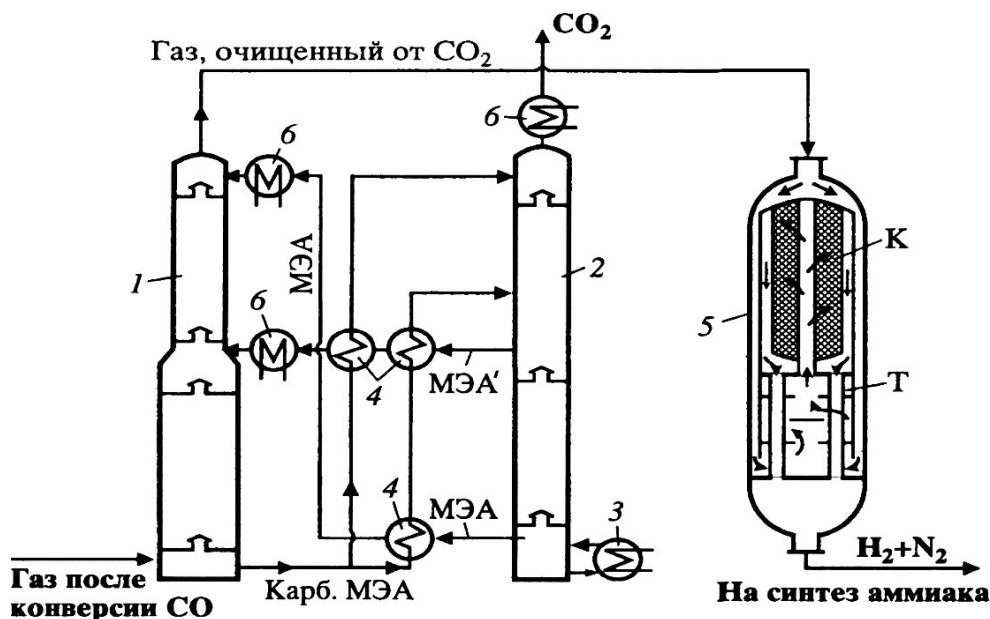


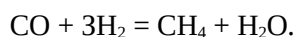
Рисунок 6 – Технологическая схема очистки газа от CO_2 (МЭА-очистка) и CO (метанирование)

- 1 - абсорбер; 2 - десорбер; 3 - кипятильник; 4 - теплообменники; 5 - реактор метанирования (К - катализатор, Т - теплообменник); 6- холодильники; МЭА - моноэтаноламин; МЭА' - не полностью регенерированный МЭА; карб. МЭА - карбонизированный МЭА

Насыщенный раствор, содержащий углекислоту в количестве 80-100 г/л, нагревается в рекуперативных теплообменниках и двумя потоками направляется в десорбер. Теплота на десорбцию подается через паровой кипятильник. Чистый раствор отбирают в нижней части десорбера, грубо регенерированный - из середины колонны. После охлаждения эти потоки направляются обратно в абсорбер. Десорбция происходит при температуре $110-130^\circ\text{C}$. Организация схемы «регенерация с рециклом» позволяет в чистом виде выделить примесь и исключить постоянное потребление сорбента (только на компенсацию потерь). Чистый CO_2 используют в других производствах (карбамида, твердой углекислоты и др.).

Так как раствор МЭА не поглощает оксид углерода, выходящий газ содержит CO . Как примесь его не выделяют, а превращают в метан, безвредный для катализатора и инертный в процессе синтеза аммиака.

Физико-химические свойства процесса метанирования. Остаточное содержание оксида углерода мало (0,5%), и вместо удаления его обезреживают (деактивируют как катализаторный яд) реакцией, обратной конверсии метана (метанирование):



Процесс проводят при низкой температуре ($230-280^\circ\text{C}$) с использованием никелевого катализатора при большом избытке водорода [около 75% в азотоводородной смеси (АВС)].

Технологическая схема состоит из одного аппарата. После стадии МЭА-очистки газ подогревают и направляют в реактор, содержащий никелевый катализатор (реактор метанирования на рис. 5). Так как содержание CO мало и адиабатический разогрев составляет лишь несколько десятков градусов, используют однослойный реактор. В очищенном газе, поступающем на синтез аммиака (синтез-газе), содержание CO не должно

превышать 20-10⁻⁶ об. долей (20 ppm - миллионных долей). Суммарное содержание метана (непревращенного и образовавшегося в результате метанирования) в синтез-газе составляет до 1%.

Процесс синтеза аммиака Физико-химические свойства процесса. Синтез аммиака



протекает на катализаторе, в качестве которого используют пористое железо с добавками стабилизирующих и промотирующих элементов (Al, K, Ca и др.). Катализатор активен и термически устойчив в области температур 380-560°C. Реакция обратимая, протекает с выделением теплоты и уменьшением объема. Согласно принципу Ле-Шателье понижение температуры и повышение давления сдвигает равновесие реакции в сторону увеличения содержания аммиака.

При атмосферном давлении (0,1 МПа) превращение очень мало. Область давлений, при которых степень превращения представляет промышленный интерес (более 20%), находится выше 20 МПа. Оптимальным же будет осуществление процесса при 30-32 МПа - эти данные были получены из технико-экономического обоснования синтеза. Реализация более высокого давления резко увеличивает затраты на оборудование и компрессию, а понижение давления увеличивает затраты, связанные с малым выходом аммиака. Эти условия используются в современных агрегатах производства аммиака.

Технологическая схема процесса синтеза (рис. 7). В выбранных условиях температуры и давления достигается далеко не полное превращение исходной смеси - выходящий газ содержит около 16% NH₃ (степень превращения 27-28%), поэтому для полноты использования АВС используют рецикл, т.е. после прохождения реактора отделенные от продукта (аммиака) непрореагировавшие H₂ и N₂ опять возвращают в аппарат. Аммиак выделяют конденсацией сначала в воздушном холодильнике, а затем - в конденсационной колонне при значениях температуры минус 2 ÷ 5°C. Тем не менее, полностью выделить аммиак не удастся, и на входе в реактор синтеза содержание аммиака в АВС составляет 3%.

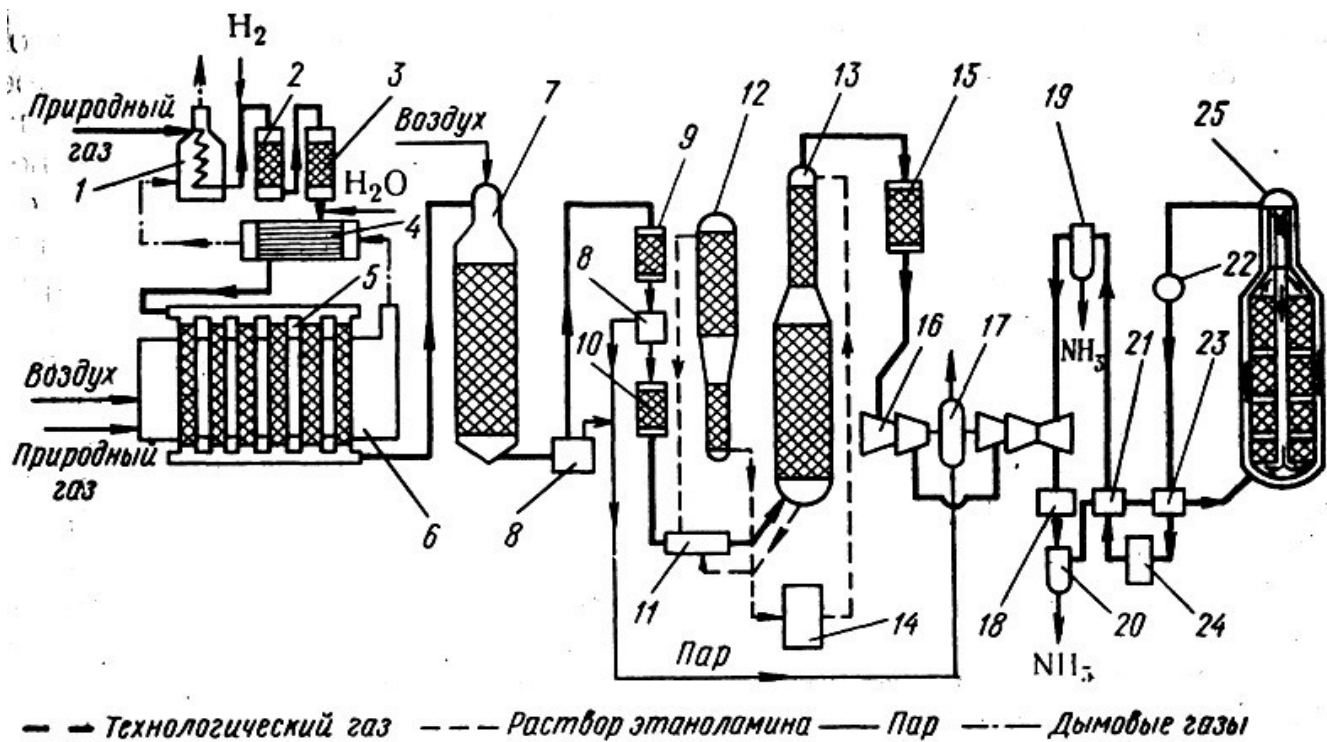


Рисунок 7 – Принципиальная технологическая схема синтеза аммиака под средним давлением

1 - подогреватель природного газа; 2 - реактор гидрирования органической серы; 3 - адсорбер сероводорода; 4 - теплообменник; 5 - трубчатая печь - конвертор метана; 7 -

шахтный конвертор метана; 8 - паровой котел; 9 - конвертор CO I ступени; 10 - конвертор CO II ступени; 11 - теплообменник; 12 - регенератор CO₂ (десорбер); 13 - абсорбер CO₂; 14 - воздушный холодильник; 15 - метанатор; 16 - турбокомпрессор с газовой турбиной; 17 - паровая турбина; 18 - аммиачный холодильник; 19 - первичный сепаратор; 20 - вторичный сепаратор; 21 - холодильный теплообменник; 22 - водоподогреватель паровых котлов; 23 - «горячий» теплообменник; 24 - воздушный холодильник; 25 - полочная колонна синтеза

Реакционная смесь содержит до 1,4% инертных веществ (СН₄ и аргон, попадающий с воздухом). Если их не отводить с продуктом, они будут накапливаться в рецикле. Содержание инертных веществ в циркулирующем газе поддерживают на уровне 16% путем вывода (отдувки) части газа. Отдувка составляет около 8% от потока свежего синтез-газа, который, в свою очередь, составляет меньше трети циркулирующего потока. Расход синтез-газа на тонну аммиака до 2600 нм³. В современном агрегате аммиака мощностью 1360 т/сут циркулирующий поток составляет около 450 тыс. нм³/ч.

Реактор синтеза аммиака. Протекание обратимой экзотермической реакции синтеза аммиака обуславливает необходимость отвода теплоты для поддержания в реакционной зоне температуры, близкой к оптимальной, рассчитанной теоретически. Это реализуют или в трубчатом реакторе с охлаждением, или в многослойном с промежуточным теплообменом. В многослойном реакторе процесс проводится адиабатически в нескольких слоях с промежуточным охлаждением. Конструкцию реактора можно сделать более компактной, если температуру между слоями снижать вводом холодного газа. Регулируя величину поддува, режим процесса приближают к теоретическому. Все элементы реактора: слои катализатора, теплообменники, смесители располагаются в одном корпусе высокого давления. Поступающий холодный газ проходит в узком кольцевом пространстве вдоль стенок, предохраняя их от нагрева. Это сохраняет прочность корпуса, несущего нагрузку. Общий вид трубчатого и многослойного реакторов показан на рис. 8.

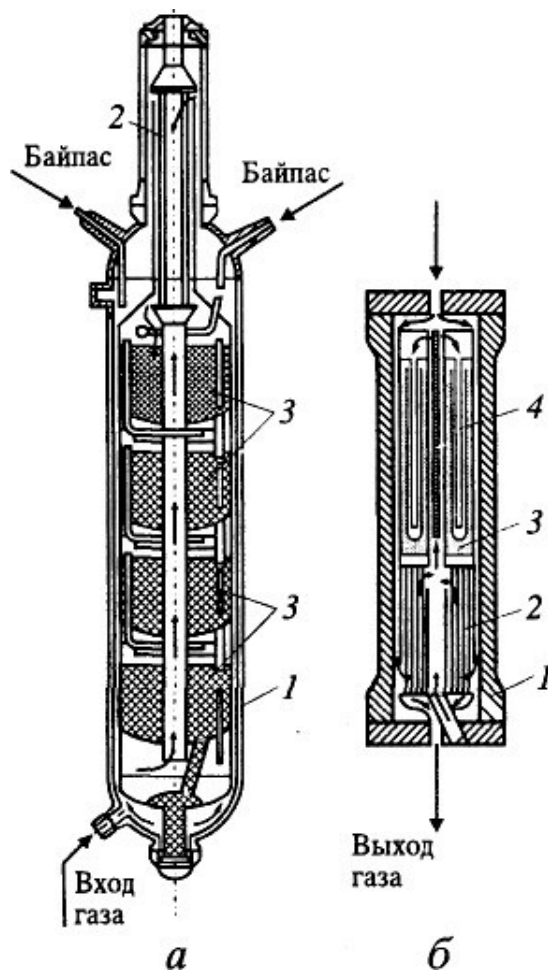


Рисунок 8 – Общий вид реакторов синтеза аммиака: а - многослойный с радиальными слоями; б - с теплообменными двойными трубками Фильда; 1-корпус; 2-теплообменник; 3 - катализатор; 4 - трубка Фильда

Из-за внешнего вида современных реакторов, представляющих вертикально стоящие цилиндрические аппараты с внутренним диаметром 2400 мм, толщиной стенок - 265 мм, высотой - 19,4 м, их называют колоннами синтеза аммиака.

Энерготехнологическая система в производстве аммиака (рис.9). Сжатие природного газа и технологического воздуха до 4,5 МПа, а также азотоводородной смеси до 32 МПа и ее циркуляция в подсистеме синтеза осуществляется с помощью мощных турбокомпрессоров. Кроме них в энергетической системе задействован еще ряд машин. Общее потребление энергии, необходимой для получения 1 т NH_3 , составляет 880-900 кВт·ч. Наиболее энергоемким элементом данной схемы является компрессор синтез-газа с частотой вращения вала около 11000 мин⁻¹, он потребляет более половины энергии всего производства аммиака. Применение для привода этого компрессора электродвигателя практически не реализуемо, поэтому используется паровая турбина с энергоносителем — паром с высокими параметрами (давление достигает 10 МПа, а температура – 450÷470°С). Для привода других компрессоров также используют паровые турбины на энергоносителях с меньшими параметрами. Покрытие потребляемой мощности возможно либо за счет подвода энергии со стороны, либо использования собственных энергоносителей, в частности, энергетического водяного пара.

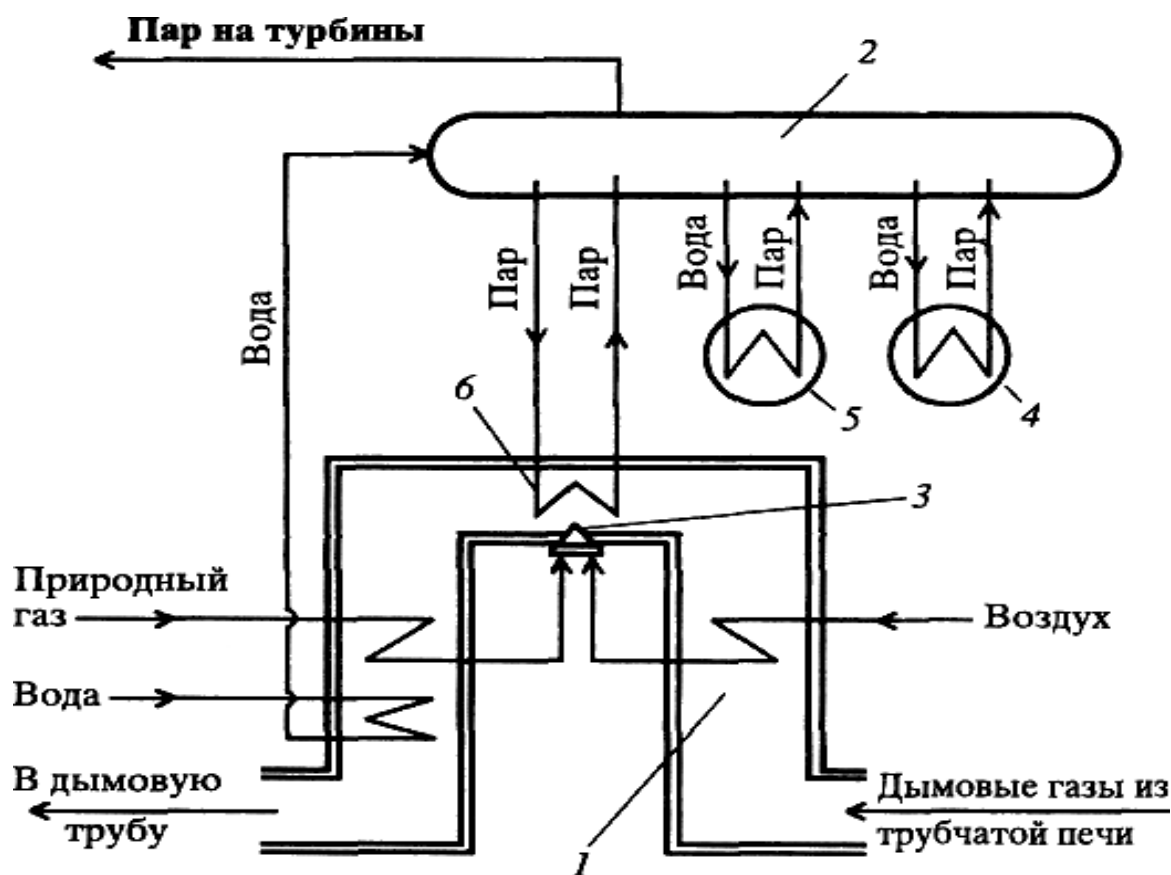


Рисунок 9 – Энерготехнологическая система агрегата синтеза аммиака

- 1 - газопровод после трубчатой печи; 2 - паросборник; 3 - дополнительная горелка; 4, 5 - котлы-утилизаторы (после шахтного конвертора метана и после конвертора CO соответственно); 6- вспомогательный котел

В производства аммиака имеются высокопотенциальные технологические потоки: конвертированный и дымовые газы после конверсии метана, синтез-газ после метанирования, газ после конверсии метана. Однако их энергии и потенциала не достаточно для образования пара с высокими параметрами. Необходим дополнительный высокотемпературный источник энергии. Таким источником является вспомогательный котел 6 с огневым обогревом от дополнительного энергетического узла 3, установленный в

газоходе 7 после трубчатой печи.

Пар, получаемый в котлах-утилизаторах в линиях технологических потоков и в дополнительном котле, собирается в паросборнике 2 и оттуда распределяется на паровые турбины - приводы компрессоров. Таким образом, производство аммиака становится автономным по энергетическому пару, но для его выработки, используя свои вторичные энергетические ресурсы, потребляет также дополнительное количество топлива - природного газа. Такая схема обеспечения производства энергией и есть энерготехнологическая система.

Промышленность выпускает аммиак первого сорта с концентрацией NH_3 99,9%, второго сорта с концентрацией 99,6 % и аммиачную воду с долей NH_3 25%. Аммиак первого сорта используют в качестве хладагента в холодильных агрегатах и удобрений, второго сорта – в производстве азотной кислоты.

Вопросы и задания

1. Дайте общее представление о методах связывания атмосферного азота.
2. Охарактеризуйте функциональную схему синтеза аммиака.
3. Охарактеризуйте технологическую схему синтеза аммиака.
4. Охарактеризуйте процесс очистки природного газа от серосодержащих соединений.
5. Охарактеризуйте двухступенчатый процесс конверсии метана.

Рекомендуемая литература

- Бесков, В. С. Общая химическая технология : учебник для вузов / В. С. Бесков. – Москва : ИКЦ "Академкнига", 2006. – 452 с.
- Степовая, Н. А. Северо-Кавказский федеральный университет). Теоретические основы химической технологии : учеб. пособие : Направление подготовки 240100.62 - Химическая технология. Профиль подготовки -химическая технология неорганических веществ. Бакалавриат / Н. А. Степовая, Л. В. Пешкова, Л. А. Проскурнин ; Сев.-Кав.

Интернет-ресурсы:

- <http://www.chem.msu.ru> – сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета.
- <http://lib.muctr.ru> – сайт Информационно-библиотечного центра Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
- <http://library.spbu.ru> – сайт научной библиотеки им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Рекомендуемая литература

Основная литература:

- Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки и специальностям / И. М. Кузнецова [и др.] ; под ред. Х. Э. Харлампиди. – Изд. 2-е, перераб. – Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2013. – 447 с.

Дополнительная литература:

- Бесков, В. С. Общая химическая технология : учебник для вузов / В. С. Бесков. - Москва : ИКЦ "Академкнига", 2006. – 452 с.
- Степовая, Н. А. Северо-Кавказский федеральный университет). Теоретические основы химической технологии : учеб. пособие : Направление подготовки 240100.62 - Химическая технология. Профиль подготовки -химическая технология неорганических веществ. Бакалавриат / Н. А. Степовая, Л. В. Пешкова, Л. А. Проскурнин ; Сев.-Кав.

федер. ун-т. - Ставрополь :СКФУ, 2013. – 179 с.

- Пешкова, Л. В.(Северо-Кавказский федеральный университет). Технология связанного азота. Экологические аспекты производства азотной кислоты : учеб. пособие : Направление подготовки 240100.62 - Химическая технология. Профиль подготовки - Химическая технология неорганических веществ. Бакалавриат / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая, В. П. Колесников ; Сев.-Кав. федер. ун-т. - Ставрополь : КФУ, 2013. – 212 с.
- Кузнецова, И. М. Общая химическая технология : материальный баланс химико-технологического процесса : учеб. пособие / И. М. Кузнецова, Х. Э. Харлампиди, Н. Н. Батыршин. - Москва : Логос, 2007. – 263 с.
- Игнатенков, В. И. Примеры и задачи по общей химической технологии : учеб. пособие для вузов / В. И. Игнатенков, В. С. Бесков. – М. : Академкнига, 2006. – 198 с.
- Лабораторный практикум по общей химической технологии : учеб. Пособие / [В.А. Аверьянов] и др. ; под ред. В.С. Бескова. – 2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 279 с.

Интернет-ресурсы:

- <http://www.chem.msu.ru> – сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета.
- <http://lib.muctr.ru> – сайт Информационно-библиотечного центра Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
- <http://library.spbu.ru> – сайт научной библиотеки им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.