

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Невинномысский технологический институт (филиал) СКФУ

### ***МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ***

по выполнению практических работ  
по дисциплине «Общая химическая технология»  
для студентов очной и заочной форм обучения  
направления подготовки  
15.03.02 Технологические машины и оборудование  
Цифровые технологии проектирования и управления технологическим  
оборудованием

Невинномысск 2024

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Общая химическая технология». Указания предназначены для студентов очной и заочной форм обучения направления подготовки 15.03.02 Технологические машины и оборудование.

Содержат основные разделы изучаемого теоретического материала, перечень вопросов необходимых для проработки, а также список рекомендуемой литературы.

*Составители*

*К.С. Сыпко*

## Содержание

Введение.....	5
ТЕМА 1. Теоретические основы химической технологии.....	6
Практическое занятие 1. Основные понятия и определения.....	6
ТЕМА 1. Теоретические основы химической технологии.....	9
Практическое занятие 2. Сырье химического производства.....	9
ТЕМА 1. Теоретические основы химической технологии.....	13
Практическое занятие 3. Вода и водоподготовка в химической технологии.....	13
ТЕМА 1. Теоретические основы химической технологии.....	17
Практическое занятие 4. Воздух и его использование в химической технологии. Энергия в химической технологии.....	17
ТЕМА 1. Теоретические основы химической технологии.....	24
Практическое занятие 5. Химическая кинетика.....	24
ТЕМА 1. Теоретические основы химической технологии.....	29
Практическое занятие 6. Катализ в химической технологии. Гетерогенный катализ.....	29
ТЕМА 1. Теоретические основы химической технологии.....	42
Практическое занятие 7. Основы математического моделирования химико-технологических процессов.....	42
ТЕМА 2. Производство неорганических веществ.....	45
Практическое занятие 8. Производство серной кислоты. Производство аммиака.....	45
ТЕМА 2. Производство неорганических веществ.....	54
Практическое занятие 9. Производство азотной кислоты. Производство минеральных солей. Электрохимические производства.....	54
ТЕМА 3. Производство органических продуктов.....	61
Практическое занятие 10. Органический синтез. Производство низших ненасыщенных углеводородов.....	61
ТЕМА 3. Производство органических продуктов.....	64
Практическое занятие 11. Производство винилхлорида.....	64
ТЕМА 3. Производство органических продуктов.....	79
Практическое занятие 12. Производство стирола.....	79
ТЕМА 3. Производство органических продуктов.....	83
Практическое занятие 13. Производство фенола.....	83
ТЕМА 4. Производство полимерных материалов.....	87

Практическое занятие 14. Общие сведения из химии полимеров. Производство пластических масс.....	87
ТЕМА 4. Производство полимерных материалов.....	94
Практическое занятие 15. Производство полиэтилена.....	94
ТЕМА 4. Производство полимерных материалов.....	99
Практическое занятие 16. Производство поливинилхлорида.....	99
ТЕМА 4. Производство полимерных материалов.....	105
Практическое занятие 17. Производство полистирола.....	105
ТЕМА 4. Производство полимерных материалов.....	108
Практическое занятие 18. Производство фенолоформальдегидных смол.....	108

## **Введение**

Дисциплина «Общая химическая технология» относится к дисциплине обязательной части. Она направлена на формирование общепрофессиональных компетенций, обучающихся в процессе выполнения работ, определенных ФГОС ВО.

Методические указания составлены на современном научном уровне и рассчитаны на студентов, по направлению 15.03.02 Технологические машины и оборудование.

Последовательность тем соответствует логической структуре ее прохождения. Предлагаемые методические указания содержат материал, который рекомендуется использовать студентам при подготовке к практическим занятиям.

Для подготовки к практическим занятиям студент должен изучить материал по соответствующей теме, используя основную и дополнительную литературу, а так же используя периодические издания СМИ.

# ТЕМА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

**Цель занятия:** закрепить и расширить знания об основных понятиях и определениях химической технологии.

### Теоретическая часть

В широком смысле слова технология – это наука о наиболее экономичных методах и средствах массовой переработки природных материалов в продукты потребления и средства производства.

По способам переработки технология делится на

-механическую (изменяются форма и физические свойства исходных материалов)

-химическую (изменяется строение исходных материалов)

Химическая технология – это естественная наука о способах и принципах производства продукции, осуществляемых с участием химических превращений.

Объектом исследования химической технологии является химическое производство, цель исследования – создание рациональных способов производства необходимых человеку продуктов, методы исследования – экспериментальный, моделирование и системный анализ.

химическое производство – совокупность процессов и операций, осуществляемых в машинах и аппаратах и предназначенных для переработки сырья путем химических превращений в необходимый продукт.

Химико-технологический процесс представляет собой совокупность операций, позволяющих получить целевой продукт из исходного сырья

- 1 – подготовка сырья;
- 2 – химические превращения;
- 3 – выделение целевого продукта

Технологическим режимом называется совокупность параметров, определяющих условия работы аппарата или системы аппаратов.

Параметром технологического режима называется величина, характеризующая какое-либо устройство или режим работы аппарата.

Основные параметры: температуры, давления, концентрация реагентов, интенсивность катализатора и другие

Оптимальные условия ведения процесса – это сочетание основных параметров, позволяющее получить наибольший выход продукта с высокой скоростью или обеспечить наименьшую себестоимость

Классификация показателей: 1. технологические, 2. экономические 3. эксплуатационные.

Технологические показатели. Производительность – это количество выработанного продукта или переработанного сырья в ед времени

Интенсивностью процесса (И) – называется производительность аппарата, отнесённая к характерному размеру рабочей части аппарата. Обычно за хар-рный размер принимают реакционный объем (V) или площади сечения (S) аппарата

Расходный коэф (РК) – расход сырья, воды, энергии и различных реагентов на производство единицы целевого продукта

Выход продукта – это отношение количества полученного целевого продукта к теоретически возможному.

Степень превращения – это отношение количества реагента, вступившего в реакцию, к его исходному количеству.

Селективностью называется отношение продукта к общему количеству получаемых продуктов.

Экономические показатели.

Капитальные затраты - Это сумма всех затрат, произведенных при строительстве данного цеха или предприятия в целом.

Удельные капитальные затраты – более наглядный показатель, чем капитальные затраты, они получаются от деления общей стоимости установки (цеха) на ее годовую мощность

Себестоимостью продукции называется денежное выражение суммы затрат данного предприятия на изготовление и сбыт продукции. Затраты предприятия, непосредственно связанные с производством продукции называются фабрично-заводской себестоимостью, которая складывается из следующих статей:

Производительность труда. Это количество продукции, вырабатываемой рабочим в единицу времени, или количество рабочего времени, затрачиваемого на выработку единицы продукции. С увеличением единичной мощности установки вдвое производительность труда для многих химических производств возрастает на 60-80%.

Качеством продукции называется совокупность технических, эксплуатационных, экономических и других свойств, обуславливающих ее пригодность для удовлетворения личных или производственных потребностей в соответствии с ее назначением.

Эксплуатационные показатели.

Надежность производства – способность производства выпускать продукцию заданного количества и качества при наличии отказа в работе оборудования.

Степень автоматизации и механизации – доля ручного труда в эксплуатации производства.

Безопасность определяется вероятностью нарушений функционирования оборудования или производства в целом, приводящей к нанесению вреда или ущерба обслуживающему персоналу, окр среде и населению.

Экологическая чистота производства

-создание малоотходных, безотходных производств, основанных на принципах комплексной переработки сырья

- применение замкнутых систем водоснабжения без сброса или с минимальным сбросом экологически очищенных сточных вод в водоем

-экологическое воздействие производства на природную среду не должно превышать самоочищающуюся способность экосистемы в этом районе.

### **Вопросы и задания:**

1. Что такое технология?
2. Чем отличается химическая технология от механической?
3. Что такое сырье, промежуточный продукт, побочный продукт и отходы химического производства?
4. Назовите основные функциональные части химического производства.
5. Какие процессы включает подготовка сырья?
6. Назовите технические показатели химического производства.
7. Какие показатели химического производства относятся к экономическим?
8. Какие механические процессы используются в химической технологии?
9. Назовите гидромеханические процессы, используемые в химической технологии.
10. Какие тепловые процессы используются в химической технологии?
11. Назовите массообменные процессы, используемые в химической технологии.
12. Чем характеризуется непрерывность процессов химической технологии.

## **ТЕМА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 2. СЫРЬЕ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА.**

**Цель занятия:** закрепить и расширить знания о сырье химического производства.

#### **Теоретическая часть**

Сырье, применяемое в химико-технологических процессах, должно удовлетворять ряду требований, в частности, обеспечивать:

Минимальное число стадий переработки в конечный продукт

Минимальные энергетические и материальные затраты на подготовку сырья к химическому превращению и в целом на осуществление процесса

Минимальное рассеяние исходной энергии

Возможно более низкий уровень температуры, давления, расхода энергии на изменение агрегатного состояния реагирующих веществ

Максимальную концентрацию целевого продукта в реакционной смеси

В зависимости от свойств и состава выделяют три основные группы отходов предприятий химической и нефтеперерабатывающей промышленности:

Близкие к исходному сырью

Близкие к целевым продуктам

Близкие к сырью других производств или отраслей.

При обогащении твердого сырья используются физические, химические и физико-химические методы.

Физические методы обогащения. Это методы: гравитационный, основанный на разной скорости оседания частиц различной плотности и размеров в потоке газов или жидкости либо в поле центробежной силы; электромагнитный, основанный на различной магнитной проницаемости компонентов сырья; электростатический, основанный на различной электрической проводимости компонентов сырья; термический, основанный на разности плавкости компонентов сырья.

Гравитационное обогащение используется для разделения минералов, содержащих в своем составе компоненты, значительно отличающиеся по прочности и плотности. Гравитационное делится мокрое и сухое.

Электромагнитное обогащение используется для отделения магнитно-восприимчивых материалов от немагнитных.

Термическое обогащение основано на различных температурах плавления компонентов и применяется для выделения полезного продукта из породы.

Химические методы обогащения. Основано на взаимодействии химических реагентов с полезным продуктом в породе с последующим выделением образовавшихся соединений осаждением, испарением, плавлением и т.д.

Физико-химические методы обогащения твердого сырья. Относится флотация – метод обогащения твердого сырья, основанный на различии в смачиваемости его компонентов. смачиваемость твердого тела определяется адгезией(?) жидкости к его поверхности.

Основными направлениями рационального использования химического сырья являются:

- Применение более дешевого сырья
- Использование менее концентрированного сырья
- Рекуперация отходов
- Замена пищевого сырья не пищевое
- Регенерация сырья
- Комплексная переработка сырья

Комплексное использование сырья позволяет свести к минимуму технические потери сырья и полностью использовать отходы производства. Это позволяет расширить сырьевую базу, увеличить объем производимой продукции, снизить затраты сырья и энергии, а также в значительной степени уменьшить загрязнение окружающей среды промышленными выбросами.

Методы подготовки сырья зависят от его агрегатного состояния:

Если сырье твердое, то в комплекс операций по подготовке сырья входят: классификация, измельчение (или укрупнение), обезвоживание (или сушка) и обогащение

Если сырье жидкое, то твердые примеси удаляют фильтрованием, циклонированием, центрифугированием и отстаиванием. Газообразные примеси удаляют интенсивным механическим перемешиванием или нагревом.

Газообразное сырье очищают от жидких и твердых примесей, используя аналогичные методы очистки жидкого сырья от твердых примесей, а также под действием электростатических сил.

Классификация – процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции (классы) по размерам составляющих их частиц.

Разделение материалов осуществляется: грохочением, гидравлической и воздушной классификацией.

Измельчением называется механический процесс деления твердого тела на части за счет приложения внешних сил. Измельчение до частиц 10-3м – дробление, до частиц размером от 10-3 до 10-6м – размол и осуществляется в



$$i = \frac{D_H}{D_K}$$

мельницах.

Мерой измельчения является степень измельчения,

определяемая как:

где  $D_H$  и  $D_K$  – средние размеры частиц до и после измельчения соответственно.

Обогащение жидкого сырья

Жидкие растворы различных веществ концентрируют упариванием растворителя, вымораживанием, выделением примесей в осадок

(кристаллизация) или в газовую фазу (десорбция). Для разделения жидких смесей применяется также жидкостная экстракция.

Обогащение газообразного сырья

Газовые смеси разделяются на отдельные компоненты следующими способами:

1) последовательной конденсацией газов при сжатии и понижении температуры, т. е. переводят их в жидкое состояние при постепенном понижении температуры и сжатии;

2) последовательным испарением газов из предварительно сжиженной их смеси;

3) абсорбционно-десорбционным;

4) адсорбционно-десорбционным методом.

### **Вопросы и задания:**

1. По каким признакам классифицируется сырье химического производства?

2. Какое природное сырье относится к минеральному?

3. какие требования предъявляются к сырью химического производства?

4. Назовите основные направления рационального использования химического сырья.

5. Какие методы используются для подготовки жидкого сырья?

6. Какие методы используются для подготовки твердого сырья?

7. Какие способы используются для подготовки газообразного сырья?

8. В чем заключается процесс обогащения химического сырья?

9. Назовите количественные показатели процесса обогащения химического сырья.

10. Какие методы используются для обогащения твердого сырья для химического производства?

11. На чем основан гравитационный метод обогащения твердого сырья?

12. На чем основан электромагнитный метод обогащения твердого сырья?

13. Какие способы гравитационного обогащения твердого сырья используются в химической промышленности?

14. В чем заключается флотационный метод обогащения твердого сырья?

15. Какие методы обогащения жидкого сырья используются в химической промышленности?

# ТЕМА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 3. ВОДА И ВОДОПОДГОТОВКА В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ.

**Цель занятия:** закрепить и расширить знания о воде и водоподготовке в химической технологии.

### Теоретическая часть

Природные воды обычно подразделяют на атмосферные, поверхностные и подземные. В зависимости от солесодержания природные воды подразделяют на:

- пресную воду – солесодержание до 1г/кг;
- солоноватую – 1...10 г/кг;
- соленую – более 10 г/кг

Воды различают также по преобладающему в них аниону: *гидрокарбонатный* тип воды с преобладающим анионом  $\text{HCO}_3$  или суммой анионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ ; *сульфатные* воды; *хлоридные* воды. В зависимости от назначения потребляемая вода условно подразделяется на *промышленную* и *питьевую*

Важнейшими показателями качества воды являются такие ее физические и химические характеристики, как

- запах - сухой остаток,
- вкус - окисляемость,
- прозрачность - реакция воды
- цвет, - *общая щелочность*,
- содержание взвешенных веществ - *жесткость*,

**Общее солесодержание (сухой остаток)** - масса вещества, остающаяся после испарения воды и высушивания полученного остатка при 105-110°C (мг/л).

**Окисляемость воды (мг/л)** – количество кислорода, необходимое для окисления примесей, содержащихся в 1 л воды. Обусловлено присутствием

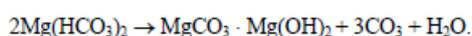
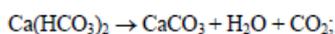
органических веществ и быстроокисляющихся соединений железа, сероводорода, нитритов.

**Активная реакция воды**, т.е. степень ее кислотности или щелочности, количественно характеризуется концентрацией водородных ионов или значением pH.

**Общей щелочностью воды**( $\text{Щ}_o$ ) называется суммарная концентрация содержащихся в воде анионов  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HSiO}_3$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$  и некоторых солей слабых органических кислот (гуматов), выраженная в (ммоль/л). В зависимости от типа анионов, обуславливающих щелочность, различают гидрокарбонатную щелочность  $\text{Щ}_{\text{гк}}(\text{HCO}_3^-)$ , карбонатную  $\text{Щ}_{\text{к}}(\text{CO}_3^{2-})$ , силикатную  $\text{Щ}_{\text{с}}(\text{SiO}_3^-)$ , гидратную  $\text{Щ}_{\text{г}}(\text{OH}^-)$ , фосфатную  $\text{Щ}_{\text{ф}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-})$ . Общая щелочность  $\text{Щ}_o = \text{Щ}_{\text{гк}} + \text{Щ}_{\text{к}} + \text{Щ}_{\text{с}} + \text{Щ}_{\text{г}} + \text{Щ}_{\text{ф}}$ .

В природных водах присутствуют только *гидрокарбонат-ионы*, поэтому для этих вод характерно, что  $\text{Щ}_o = \text{Щ}_{\text{гк}}$

**Жесткость воды** – один из важнейших показателей ее качества. Жесткость природных вод связана с наличием в них солей кальция и магния. Она выражается в ммоль/л или ммоль/кг ионов  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$ . Различают три вида жесткости:



**временная**(карбонатная или устранимая)

**постоянная**(некарбонатная) наличие  $\text{Cl}^-$ ,

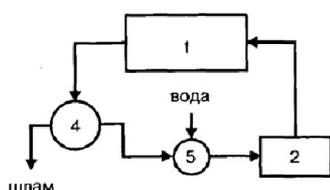
$\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$

и **общая** – сумма временной и постоянной жесткости  $\text{Ж}_o = \text{Ж}_в + \text{Ж}_п$

По общей жесткости (ммоль/л) природные воды подразделяют на *мягкую*( $\text{Ж}_o < 2$ ); *среднюю*( $\text{Ж}_o = 2 \dots 10$ ); *жесткую*( $\text{Ж}_o > 10$ ).

### Схемы водооборота

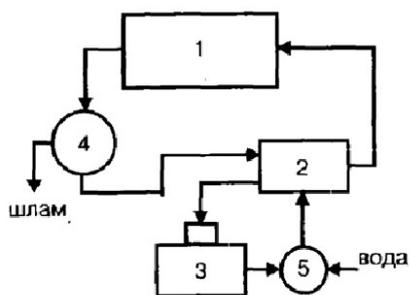
←Цикл с охлаждением оборотной воды



Цикл с очисткой оборотной воды →

1 – цех, 2- насосная станция,

3-градирня, 4- очистные сооружения,



5-камера для пополнения потерь воды

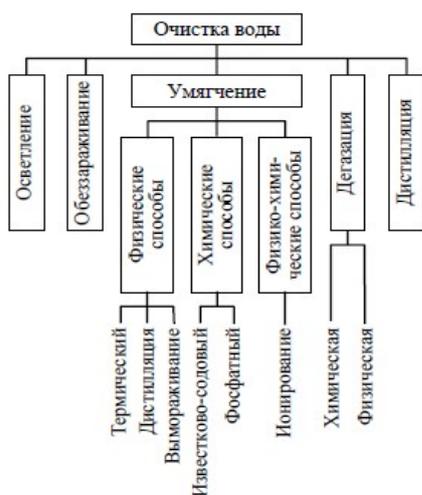
←Цикл с очисткой и охлаждением оборотной

ВОДЫ

**Градирни** Устройство для охлаждения

большого количества воды направленным потоком

атмосферного воздуха. Иногда градирни называют также **охладительными башнями**



### Промышленная водоподготовка

**Умягчением** воды называется ее очистка от соединений кальция и магния, обуславливающих жесткость воды.

#### •Физические

**методы**(термический, дистилляция, вымораживание);

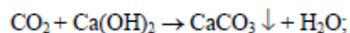
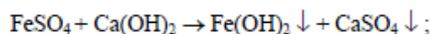
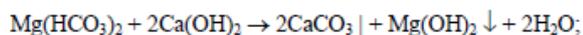
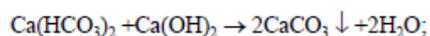
#### •Химические (известково-

содовый, содо-натровый, фосфатный);

• **Физико-химические** (электродиализ, электроосмос, электрокоагуляция и ионнообмен)

1. Термический метод (кипячение)  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 = \text{MgCO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$   $\text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow$

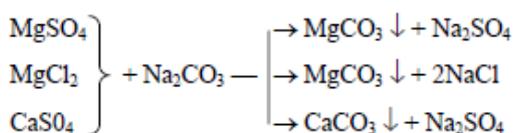


### 2. Реагентный метод

1) Известковый метод(обработка

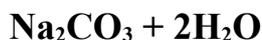
гашеной известью для устранения

временной жесткости, удаления ионов железа и связывания  $\text{CO}_2$ )



2) Содо-натровый метод (для устранения

постоянной жесткости:



3) Фосфатный метод (используют для доумягчения воды до полного осаждения катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ )

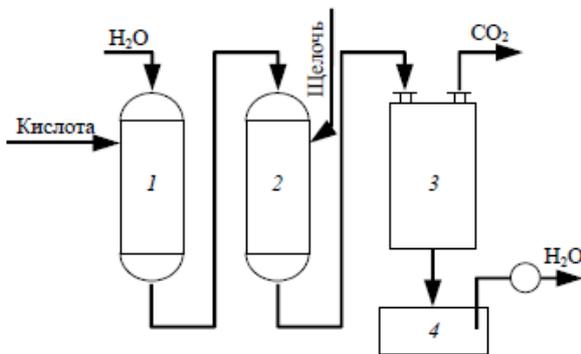
$$3\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 6\text{NaHCO}_3;$$

$$3\text{MgCl}_2 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 6\text{NaCl} \quad >100^\circ\text{C}$$

**Ионообменный способ** основан на способности ионитов (труднорастворимые твердые вещества) обменивать свои ионы на ионы солей, растворенных в воде

**Иониты** подразделяются на: 1) **катиониты** ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ) (алюмосиликаты: пермутит, цеолит, полимерные вещества)

2) **аниониты** ( $\text{OH}^-$ ) (искусственные смолы) Катиониты соответственно называются  $\text{Na}$ -катионитами и  $\text{H}$ -катионитами.



**Анионный обмен**



**Схема установки для**

**умягчения воды:**

- 1 –  $\text{H}$ -катионитовый фильтр;
- 2 – анионитовый фильтр;
- 3 – дегазатор, 4 – сборник воды

**Вопросы и задания:**

1. Назовите пути использования воды в промышленности.
2. Приведите основные показатели качества воды.
3. Что такое жесткость воды и в чем ее выражают?
4. Что такое окисляемость воды и в чем различие между химическим и биохимическим потреблением кислорода?
5. Как классифицируют примеси природной воды по фазово-дисперсионному состоянию?

6. В чем различие щелочности общей, гидратной, карбонатной и гидрокарбонатной?

7. Как классифицируют воды по целевому назначению?

8. Какие разновидности технической воды используются промышленными предприятиями?

9. Каковы основные требования, предъявляемые к охлаждающей воде и к технической воде для питания паровых котлов?

10. Приведите требования к технической воде в химической промышленности.

11. В чем заключается сущность технической водоподготовки?

12. Какие коагулянты и флокулянты используются для коагулирования примесей воды и осветления?

13. Объясните сущность термического метода умягчения воды.

14. Дайте характеристику реагентных методов умягчения воды.

15. Что такое катиониты и аниониты?

16. Объясните механизм ионообменных методов умягчения воды.

17. Как рассчитать полную динамическую обменную емкость катионита и время работы фильтра?

18. В чем сущность дегазации?

19. Как проводят обеззараживание воды?

20. Приведите деление сточных вод в зависимости от условий образования и характера основных загрязнений.

21. Объясните классификацию методов очистки сточных вод.

22. Какие схемы оборотного водоснабжения используют в промышленности?

23. Что понимают под замкнутой системой водного хозяйства промышленного предприятия?

## **ТЕМА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 4. ВОЗДУХ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ. ЭНЕРГИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ.**

**Цель занятия:** закрепить и расширить знания о воздухе и его использовании в химической технологии. Изучить энергию в химической технологии.

## Теоретическая часть

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.

**Воздух как источник сырья.** 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.

Химический состав воздуха приведен в табл. 2.3.

Таблица 2.3

### Химический состав сухого воздуха в приземном слое

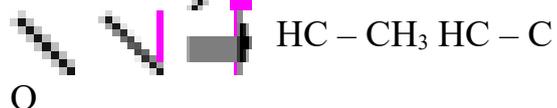
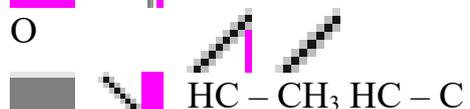
№ п/п	Газ	Концентрация, %	
		объемная	массовая
1	Азот	78,09	75,5
2	Кислород	20,95	23,1
3	Аргон	0,932	1,286
4	Оксид углерода (IV)	0,032	0,046
5	Неон	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
6	Гелий	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$

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	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$

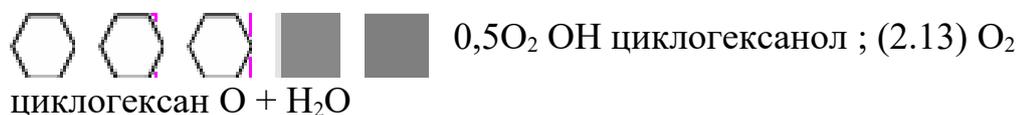
В практических расчетах, не требующих большой точности, принимают, что воздух содержит, % об. (% масс.): азота 79 (77) и кислорода 21 (23).

**Воздух как реагент.** Как было упомянуто в начале этой главы, воздух широко применяют в химической технологии как окислитель, содержащий кислород. Примерами таких процессов могут служить реакции:

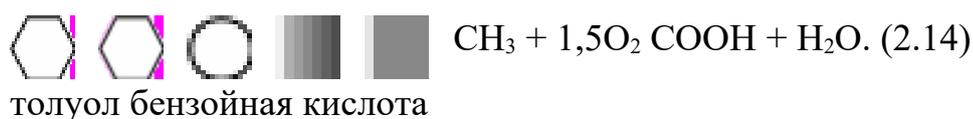
1. *Недеструктивного окисления*, в которых число атомов углерода в образующемся кислородсодержащем соединении такое же, как в исходном соединении, например:



2-бутен малеиновый ангидрид



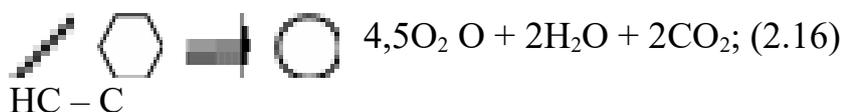
циклогексанол



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

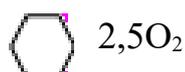


бутан уксусная кислота



О

бензол малеиновый ангидрид



циклогексан адипиновая кислота

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

1,5O<sub>2</sub>



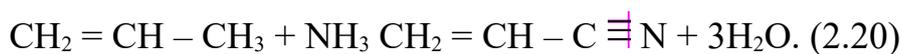
алкан пероксид

1,5O<sub>2</sub>



алкан аммиак нитрил

1,5O<sub>2</sub>



акрилонитрил

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 электроэнергетики, цветной и черной металлургии, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности и других от-

раслей хозяйственной деятельности человека. В табл. 2.4 приведены объемы вредных выбросов промышленности России в 1996–2002 г.г. (тыс. т).

**2.4.3. 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.

**2.4.5. 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.

### **Энергия в химической технологии**

**2.2.1. Человеческое общество и проблема энергии.** Энерговооруженность общества является условием прогресса человечества, и уровень его материального благосостояния определяется количеством энергии, вырабатываемой на душу населения. Потребление энергии на Земле непрерывно возрастает. В 1975 оно составило  $0,25Q$ , в 2000 г. –  $0,8Q$ , а прогноз на 2100 г. составляет колоссальную цифру –  $7,3Q$ , где  $Q = 2,3 \cdot 10^{14} \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ .

Выявлена определенная зависимость между потреблением обществом энергии на душу населения и средней продолжительностью жизни. Для достижения устойчивой средней продолжительности жизни, равной 80 лет, потребление энергии на душу населения составляет  $7 \cdot 10^3 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ . Этот порог достигли или близки к нему такие страны, как Швеция, Япония, Израиль, ФРГ, США. В России же потребление энергии составляет  $4 \cdot 10^3 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ , что соответствует продолжительности жизни менее 70 лет.

**2.2.2. Использование энергии в химической технологии.** Химическое производство – одно из самых энергоемких. Доля энергетических затрат в ней составляет 9 %, в то время как в среднем по промышленности она равна 2,5 %.

При доле химической отрасли 6 % во всей промышленности она потребляет до 12 % всей вырабатываемой энергии.

В химической технологии энергия служит для проведения следующих операций:

- химических реакций;
- компрессии газов и жидкостей;
- нагрева материалов;
- проведения тепловых процессов, не связанных с химическими реакциями, (ректификация, испарение и др.);
- проведения механических и гидродинамических процессов (фильтрация, измельчение, сушка и т. д).

В химическом производстве используют электрическую, тепловую, топливную, световую, ядерную и химическую виды энергии.

*Электроэнергия* необходима для электрохимических, электротермических, электромагнитных и электростатических процессов, а также для переноса различных материалов и приведение в действие машин и механизмов.

*Тепловая* энергия применяется для высокотемпературной переработки сырья (обжиг, нагрев аппаратуры, реагентов и т. д.). Передачу тепла ведут за счет контакта нагреваемой системы с теплоносителем, в качестве которого наиболее распространены горячий воздух, топочные газы, горячую воду и водяной пар. Тепловая энергия, используемая в химической промышленности, делится на высокопотенциальную (более 350 °С), среднепотенциальную (100–350 °С) и низкопотенциальную (50–100 °С).

*Топливная* энергия (энергия, полученная при сжигании топлива непосредственно на технологических установках), применяется для производства тепла и электроэнергии в печах специального назначения.

*Световую* энергию применяют для проведения процессов фотосинтеза, например, при производстве хлороводорода и галогенопроизводных.

*Химическая* энергия находит применение в работе химических источников тока.

*Ядерная* энергия применяется для проведения радиационно-химических процессов (например, некоторых полимеризационных процессах, а также для анализа, контроля и регулирования технологических процессов.

В химической промышленности на долю электрической энергии приходится примерно 40 %, тепловой – 50 %, топливной – 10 %. Доля остальных видов энергии составляет менее 1 %.

**2.2.3. Источники энергии. Классификация источников энергии.** Основными источниками энергии для промышленности служат горючие ископаемые и продукты их переработки, энергия воды, пара, биомасса и ядерное топливо. Незначительная доля приходится на энергию ветра, солнца, приливов и геотермальную энергию.

Объем энергии, вырабатываемой в настоящее время на планете составляет примерно  $3 \cdot 10^{14} \text{ кВт} \cdot \text{ч}$  в год.

Все энергетические ресурсы делятся на **первичные и вторичные, возобновляемые и невозобновляемые, топливные и нетопливные.** *Невозобновляемые* энергетические ресурсы связаны с горючими ископаемыми. Среди них каменный уголь, нефть, природный газ, торф, горючие сланцы, битуминозные пески. Остальные виды энергии – это *возобновляемые*. К ним относятся энергия солнца, ветра, приливов, био- и геотермальная энергии. Все вышеперечисленные виды энергетических ресурсов являются *первичными*.

*Вторичными* энергоресурсами называют энергетический потенциал конечных, побочных и промежуточных продуктов и отходов химического производства, используемые для энергоснабжения установок, машин и механизмов. К ним относят теплоту экзотермических реакций, энтальпию отходящих продуктов процесса, а также потенциальную энергию сжатых газов и жидкостей.

### **Вопросы и задания:**

1. На какие слои и оболочки делится атмосфера?

2. Назовите области применения воздуха и составляющих его компонентов.
3. Каковы естественные источники загрязнения атмосферы?
4. В чем заключается роль химической промышленности в вопросах охраны среды обитания?
5. Дайте характеристику методов и аппаратов для очистки и обезвреживания газовых выбросов.
6. Как осуществляется выбор методов и аппаратов для улавливания аэрозолей?
7. Назовите основные направления развития топливно-энергетического комплекса РФ.
8. На чем основано использование водорода в энергетике?
9. Какие виды энергии используются в химической промышленности?
10. Для каких целей используют электрическую энергию в химической промышленности?
11. Для каких целей используют тепловую энергию в химической промышленности?
12. Для каких целей используют топливную энергию в химической промышленности?
13. Что такое вторичные энергетические ресурсы?
14. Назовите основные пути рационального использования энергии в химической промышленности.

## **ТЕМА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.**

**Цель занятия:** закрепить и расширить знания о химической кинетике.

#### **Теоретическая часть**

Кинетика химических реакций - учение о химических процессах, о законах их протекания во времени, скоростях и механизмах. С исследованиями кинетики химических реакций связаны важнейшие направления современной химии и химической промышленности: разработка рациональных принципов управления химическими процессами; стимулирование полезных, торможение

и подавление нежелательных химических реакций; создание новых и усовершенствование существующих процессов и аппаратов в химической технологии; изучение поведения химических продуктов, материалов и изделий из них в различных условиях применения и эксплуатации.

Ввиду сложности реальных химических систем и необходимости учета большого числа факторов и условий проведения процесса, при выяснении оптимальных режимов получения нужных продуктов в современной К. х. широко используются быстродействующие электронные вычислительные машины.

### **Основные понятия химической кинетики**

**Система**- совокупность находящихся во взаимодействии веществ, мысленно (или фактически) обособленная от окружающей среды.

**Фаза**-это часть системы, однородная во всех точках по составу и свойствам и отделённая от других частей системы поверхностью раздела, Вещество может находиться в трёх фазах: жидкой, твёрдой и газообразной.

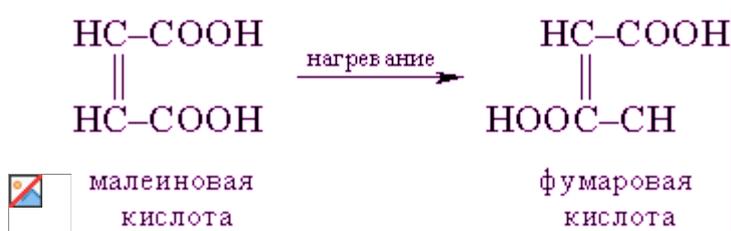
В зависимости от количества фаз все **системы и реакции в них** делят на *гомогенные* и *гетерогенные*.

**Гомогенные** реакции протекают в одной фазе (как правило- газовой). Например, реакция взаимодействия между хлором и водородом, приводящая к образованию хлороводорода (однофазная система):  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HCl}$

**Гетерогенные** реакции протекают на поверхности раздела фаз. Примерам гетерогенной реакции может служить реакция горения, протекающая на границе уголь-кислород (система, состоящая из двух фаз):  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ . При 0 °С лед, вода и находящийся над ними пар образуют гетерогенную систему из трех фаз: твердой — льда, жидкой — воды и газообразной — водяного пара.

**Молекулярность реакции** определяется числом молекул, участвующих в самой медленной, лимитирующей стадии. Реакции бывают моно-, би-, три- и т.д. молекулярными. *Мономолекулярной* называется такая реакция, в которой лимитирующей стадией является превращение одной молекулы, например распад ее на составляющие (диссоциация молекул иода  $\text{I}_2 = 2\text{I}$ ) или

превращение в другую молекулу в результате внутримолекулярной перестройки:



**Бимолекулярная** реакция – это взаимодействие двух молекул (например, молекулярного водорода с молекулярным иодом,  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ ). Реакция, протекающая одновременно с участием трех молекул, называется **тримолекулярной**. Поскольку вероятность столкновения сразу трех молекул, да еще в правильной взаимной ориентации, очень мала, такие реакции происходят редко.

**Порядок реакции.** Порядок реакции – это эмпирическая величина, равная сумме показателей степеней, с которыми концентрации реагентов входят в выражение для скорости реакции. Так, для реакции



Порядок реакции в этом случае равен  $a + b$ .

**Реакции первого порядка** – это реакции, в которых скорость зависит от концентрации только одного реагента в первой степени. Уравнению первого порядка следуют многие химические реакции. Например,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$

**Реакции второго порядка** – это реакция, в которой скорость пропорциональна квадрату концентрации отдельного реагента или концентрациям каждого из двух реагирующих веществ в первой степени. Например: 1)  $2\text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}_2$  или 2)  $\text{CH}_3\text{Br} + \text{KOH} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{KBr}$

**Реакции третьего порядка** это реакция, в которой скорость может зависеть от концентрации одного реагента в третьей степени, либо концентрации одного реагента во второй степени и второго реагента в первой степени, либо от концентрации каждого из трех реагентов в первой степени.

Исследования кинетики различных взаимодействий показывают, что чаще других встречаются реакции 1-го, 2-го и иногда третьего порядков. Но существуют реакции и других порядков.

**Реакции нулевого порядка**- это реакция, в которой скорость не зависит от концентраций реагентов и определяется другими лимитирующими факторами, например площадью поверхности катализатора (в реакциях гетерогенного катализа) или поглощением света (в фотохимических реакциях).

Как правило, для большинства простых реакций порядок реакции и её молекулярность совпадают и определяются вышеописанными способами. Но для реакций, протекающих в несколько стадий, порядок реакции определяется экспериментально или на основании сложных математических расчётов.

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

Одни реакции протекают практически мгновенно (например, нейтрализация кислоты основанием), другие при обычных условиях идут настолько медленно, что заметные изменения концентраций реагентов наблюдаются лишь через несколько лет (например, взаимодействие водорода с кислородом с образованием воды в отсутствие катализатора). При этом существует множество реакций, протекающих с вполне измеримыми скоростями в обычных условиях. Химическая кинетика занимается определением скоростей химических реакций и изучением их механизма.

#### **Вопросы и задания:**

1. Что является предметом изучения химической кинетики?
2. Дайте определение скорости химической реакции.
3. Приведите примеры дифференциальных и интегральных уравнений скоростей химической реакции.
4. Дайте формулировку основному закону химической кинетики – закону действующих масс.
5. Что такое порядок и молекулярность химической реакции? В чем различие?

6. Каков физический смысл константы скорости химической реакции? От каких параметров она зависит?
7. Приведите интегральную форму кинетического уравнения простой реакции первого порядка.
8. Какие методы и приемы могут быть использованы для расчета константы скорости необратимой реакции первого порядка?
9. Приведите дифференциальную и интегральную форму кинетического уравнения простой реакции второго порядка.
10. Какие методы и приемы могут быть использованы для расчета константы скорости простой реакции второго порядка?
11. Дайте определение понятию «период полупревращения».
12. Приведите дифференциальную и интегральную формы кинетических уравнений для двух параллельных реакций первого порядка.
13. Приведите дифференциальную и интегральную формы кинетических уравнений для последовательности двух реакций первого порядка с необратимой первой стадией.
14. Приведите дифференциальную и интегральную форму кинетического уравнения обратимой реакции первого порядка.
15. Рассмотрите два основных случая протекания обратимой реакции смешанного (первого и второго) порядка; приведите дифференциальную и интегральную форму кинетических уравнений для этой реакции.
16. Дайте определение и приведите примеры математических выражений, иллюстрирующие зависимость скорости реакции от температуры по правилу Вант-Гоффа.
17. Дайте определение энергии активации. в чем заключается физический смысл этой величины?
18. Каким образом скорость химической реакции и константы скорости химической реакции зависят от температуры по уравнению Аррениуса?
19. Какими методами и приемами можно определить величину энергии активации химической реакции?

# **ТЕМА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

## **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 6. КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ.**

**Цель занятия:** закрепить и расширить знания о катализе в химической технологии. Изучить гетерогенный катализ.

### **Теоретическая часть**

**Использование катализаторов - наиболее эффективный способ повышения скорости и селективности химико-технологических процессов. Суть и виды катализа**

Для промышленного использования любой химической реакции необходимым требованием является высокая скорость достижения большого выхода продукта. Но много химических реакций, которые имеют промышленное значение и являются термодинамически возможными, практически не проходят через огромную энергию активации. Известно, что преодолеть высокий энергетический барьер можно значительным повышением температуры. При этом реакция ускоряется вследствие увеличения кинетического движения молекул, т.е. растут вероятности их столкновения и химического взаимодействия. Тем не менее, если даже повышение температуры является экономически целесообразным, что встречается очень редко, то для большинства процессов осуществить его на практике невозможно. В самом деле, в обратимых экзотермических процессах повышение температуры может сместить равновесие в обратную сторону настолько, что реакция полностью затормозится. Часто повышение температуры приводит к термическому распаду реагентов или продуктов реакции, изменению их агрегатного состояния, ускорению образования побочных или нежелательных продуктов реакции. Кроме того, значительное повышение температуры ограничивается возможностями современных конструкционных материалов. Во всех этих случаях необходимо применять катализ.

Катализ - наиболее эффективное и рациональное средство ускорения химических процессов. Каталитические процессы широко используются в промышленности, причем сфера их применения прогрессивно увеличивается: свыше 90 % новых производств, которые внедряются в химическую промышленность, основываются на каталитических процессах.

Каталитические реакции описываются общими законами термодинамики и кинетики, тем не менее в присутствии катализаторов эти реакции ускоряются в тысячи и миллионы раз и требуют значительно низших температур, что экономически выгодно. Целый ряд технологических процессов удалось осуществить лишь благодаря применению катализаторов.

Катализ применяется для получения важных неорганических продуктов: водорода, аммиака, серной и азотной кислот и т.п. Особенно широкое и разнообразное применение катализа в технологии органических веществ, прежде всего в органическом синтезе - в процессах окисления, гидрирования, дегидрирования, гидратации, дегидратации и т.п.. С помощью катализаторов получают важнейшие полупродукты для синтеза полимеров. Получение высокомолекулярных соединений полимеризацией и поликонденсацией мономеров также осуществляется с участием катализаторов. На применении катализаторов базируется много методов переработки нефтепродуктов: каталитический крекинг, риформинг, изомеризация, ароматизация и алкилирование углеводородов. Многих важных продуктов вообще не удалось бы получить, если бы в арсенале химиков не было нужных катализаторов. Синтетический каучук и яркие краски, мыло и маргарин, пластмассы и лекарства - в их появлении огромную роль сыграли ускорители химических реакций. С помощью катализаторов природные газы перерабатываются в синтетические ткани, которые сверкают всеми цветами радуги, а по прочности не уступают металлам.

Если в процессе образуется несколько продуктов (целевой и побочные), то максимальный выход целевого продукта можно получить, применяя *селективный* катализ, в котором ускоряется химическая реакция

образования именно целевого продукта, а на скорость побочных реакций катализатор в этом случае не влияет.

*Катализом* называется изменение скорости химических реакций под влиянием особых веществ - катализаторов, которые, принимая участие в реакции, не изменяют своего химического состава после окончания реакции.

Катализаторами могут быть газы, жидкости и твердые вещества. По фазовым составом реагентов и катализатора каталитические процессы разделяют на гомогенные, гетерогенные и ферментативные (микрогетерогенные).

В *гомогенном* катализе катализатор и вещества, которые реагируют между собой, находятся в одной фазе - газе или растворе. В *гетерогенном* катализе реагенты и катализатор находятся в разных фазах. *Ферментативный (микрогетерогенный)* катализ проходит при участии биокатализаторов белковой природы (ферментов, энзимов), которые образуют коллоидные растворы. Ферментативный катализ многими показателями отличается от обычного катализа. Ферментативный катализ проходит значительно быстрее. Тогда как на осуществление реакции с применением химических катализаторов нужны дни, недели или даже месяцы, биохимический катализ обеспечивает ход этой реакции за несколько секунд или даже долей секунды. Вследствие ферментативных реакций, в отличие от безферментных, не образуются побочные продукты (достигается почти 100 %-й выход конечного продукта). В качестве примера ферментативного катализа можно назвать обмен веществ и превращение энергии в клетках живого организма.

Если в присутствии катализатора реакции ускоряются, то такое явление называют *положительным* катализом. Используются также вещества, которые замедляют или тормозят химические реакции - *антикатализаторы* или *ингибиторы*. Это явление называют *отрицательным* катализом.

Вообще ускоряющее действие катализатора принципиально отличается от действия других факторов, которые интенсифицируют химические реакции:

температуры, давления, концентрации, площади поверхности контакта фаз, гидродинамических условий. В случае введения в систему катализатора скорость движения молекул не изменяется. Катализатор не влияет также на сдвиг равновесия, а лишь ускоряет ее достижение в условиях заданной температуры и давления, т.е. есть "мягким" средством интенсификации химических реакций, который не имеет ограничений, характерных, например, для применения высоких температур и давлений.

Влияние ускоряющего действия катализаторов состоит в снижении энергии активации, которое происходит вследствие изменения механизма реакции. Последний может изменяться с изменением стадийности реакции или вследствие осуществления реакции по цепному механизму. С изменением механизма под действием катализатора ход реакции осуществляется через ряд элементарных стадий, каждая из которых требует значительно меньшей энергии активации, чем реакция без катализатора. Скорость реакции тем больше, чем меньше энергия активации согласно уравнению Аррениуса.

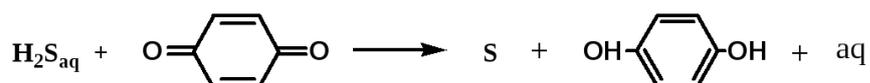
**Гомогенный катализ. Скорость превращения в гомогенном катализе. Влияние условий осуществления гомогенного катализа на его эффективность**

Наиболее распространенной теорией, которая объясняет действие катализатора в гомогенном катализе, есть так называемая "теория промежуточных соединений". Согласно этой теории механизм катализа состоит в быстром образовании между реагентами и катализатором неустойчивых промежуточных соединений, после распада которых образуются продукты реакции, а катализатор высвобождается в неизменном виде.

Процессы гомогенного катализа по фазовому состоянию реагирующих веществ и катализатора можно разделить на жидкофазные и газофазные. В *жидкофазных* процессах реагирующие вещества и катализатор есть жидкости, которые образуют одну фазу. Различают окислительно-восстановительный (гомолитический) и кислотно-основной (гетеролитический) механизмы жидкофазного гомогенного катализа.

Окислительно-восстановительный механизм заключается в обмене электронами между катализатором и реагирующими молекулами. Катализаторами в этом случае преимущественно служат соли типа  $Me^{n+} An^{n-}$ , где  $Me^{n+}$  - катион соли;  $An^{n-}$  - анион соли, или органические вещества, которые имеют окислительно-восстановительные свойства.

Примером жидкофазного катализа может быть окисление абсорбированного сероводорода хиноном в жидкой фазе с образованием серы:



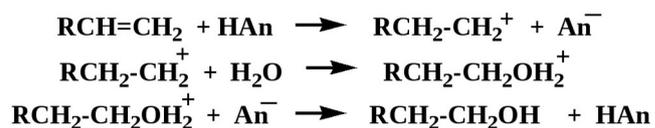
где aq - молекулы воды.

Образовавшийся по реакции гидрохинон взаимодействует с растворенным в жидкой фазе кислородом, при этом катализатор - хинон - регенерируется:



Механизм кислотно-основного катализа заключается в обмене ионами между катализатором и реагентами. Катализаторами при этом являются кислоты (катион  $H_3O^+$ ) или основания (анион  $OH^-$ ). В кислотном катализе протон (или положительный ион) переходит от катализатора к реагирующей молекуле, а в основном катализе катализатор отдает свой анион молекуле реагента. В следующей стадии каталитической реакции протон или анион переходит в обратном направлении, и катализатор восстанавливает свой состав.

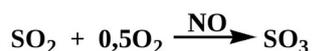
Рассмотрим в качестве примера механизм кислотного катализа в растворе при гидратации алкенов в спирты, где катализатором служит кислота ( $HAn$ ):



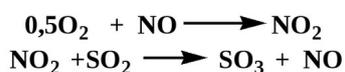
При этом происходит присоединение катализатора к молекуле реагента, которое сопровождается разрывом двойной связи, образованием ионного промежуточного соединения, которое быстро реагирует со вторым реагентом, и, в конце концов, отщепление протона с регенерацией катализатора

*Газофазный* гомогенный катализ применяется сравнительно редко. Он может осуществляться по молекулярному и радикальному (цепным) механизмами.

По молекулярному механизму происходит обмен атомами между катализатором и реагентами. В качестве примера этого механизма, рассмотрим окисление оксида серы (IV) оксидом азота(II), которое можно описать такой суммарной реакцией:

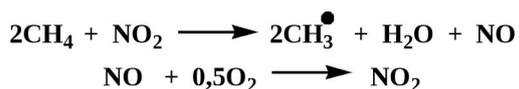


или через такие стадии при участии катализатора

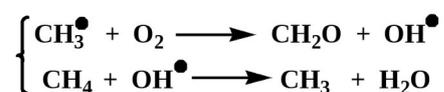


Радикальный механизм гомогенного катализа может происходить как в газовой, так и в жидкой фазе. Ускорение реакции происходит вследствие образования в процессе частичек с повышенной энергией - свободных радикалов. Типичным примером газофазной каталитической реакции радикального типа может служить окисление метана в формальдегид в присутствии оксида азота (IV) как катализатора, которое выглядит так:

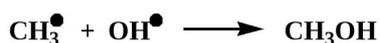
#### 1. Зарождение цепи



#### 2. Продолжение цепи



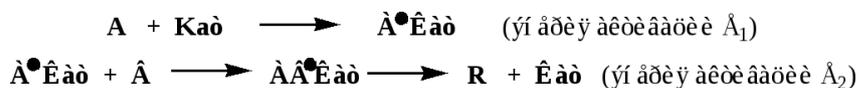
#### 3. Возможный обрыв цепи



Скорость гомогенного каталитического процесса зависит от ряда факторов: концентрации реагирующих веществ, концентрации катализатора, температуры, давления.

Изобразим каталитический процесс в виде модели. Пусть реакция без катализатора происходит по уравнению  $A + B \longrightarrow R$  и ее энергия активации

имеет значение  $E$ . В присутствии катализатора реакция проходит через последовательные стадии с образованием промежуточных неустойчивых соединений, каждая из которых требует значительно низших значений энергии активации



Если лимитирующей стадией является (а), т.е.  $E_1 \gg E_2$ , то общая скорость процесса будет пропорциональна концентрации реагента А и катализатора

$$\omega = \frac{dC}{d\tau} = k C_A C_{K_{\text{акт}}} \quad (2.161)$$

Если лимитирующей стадией является (б), т.е.  $E_1 \ll E_2$ , то общая скорость процесса будет пропорциональна концентрации активного комплекса  $A_{K_{\text{акт}}}^*$  и реагента В

$$\omega = \frac{dC_R}{d\tau} = k_2 C_{A \cdot K_{\text{акт}}} C_B \quad (2.162)$$

Концентрацию промежуточного неустойчивого комплекса  $C_{A \cdot K_{\text{акт}}}^*$  можно найти по значению константы равновесия  $K$  для стадии (а)

$$K = \frac{C_{A \cdot K_{\text{акт}}}^*}{C_A \cdot C_{K_{\text{акт}}}} \quad (2.163)$$

откуда

$$C_{A \cdot K_{\text{акт}}}^* = K C_A \cdot C_{K_{\text{акт}}} \quad (2.164)$$

и окончательно

$$\omega = \frac{dC_R}{d\tau} = k_2 K C_A C_B C_{K_{\text{акт}}} \quad (2.165)$$

Температура и давление на скорость гомогенно-каталитических реакций влияют аналогично, как и на некаталитические гомогенные процессы, и это влияние описывается общими кинетическими закономерностями.

Главным недостатком гомогенного катализа есть трудности отделения катализатора от конечной продуктовой смеси (жидкости или газа), вследствие чего часть катализатора теряется безвозвратно, а продукт загрязняется им. В гетерогенном катализе газовая или жидкая реакционная смесь легко отделяется

от твердого катализатора И это послужило одной из важнейших причин широкого распространения гетерогенного катализа.

### **Гетерогенный катализ на твердых катализаторах. Области протекания гетерогенно-каталитического химического процесса. Влияние условий осуществления процесса на его скорость**

Гетерогенный катализ применяется в промышленности значительно шире чем гомогенный. Большинство гетерогенных каталитических реакций - это реакции между газообразными реагентами при участии твердых катализаторов. В гетерогенном катализе, как и в гомогенном, реакция ускоряется вследствие хода новым реакционным путем, который требует меньшей энергии активации. Изменение реакционного пути происходит благодаря промежуточному химическому взаимодействию реагирующих веществ с катализатором. В гетерогенном катализе промежуточные соединения возникают на поверхности катализатора, не образуют отдельных фаз и не определяются химическим анализом. Эти каталитические промежуточные соединения имеют меньшую энергию химической связи, чем молекулы в объеме, который предопределяет малую прочность этих соединений.

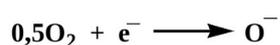
Катализаторами в гетерогенном катализе обычно служат металлы и их оксиды, которые хорошо проводят электрический ток. При этом наибольшей каталитической активностью и разнообразием каталитического действия обладают металлы больших периодов I, VI, VII и VIII групп периодической системы элементов: *Cu, Ag, Cr, Mo, W, U, Fe, Co, Ni, Pt, Pd* и т.п.. Все эти металлы являются переходными элементами с незавершенной d-оболочкой и обладают определенными свойствами, которые способствуют их каталитической активности, а именно: переменной степенью окисления, склонностью к комплексообразованию, невысокой работой перехода электронов с одного энергетического уровня на другой и т.п.. Особенно высокой каталитической активностью обладают металлы, которые имеют неспаренные электроны на внешних s- и d-орбиталях, потому что это особо выгодно для поверхностных взаимодействий. Кроме того, катализаторами

могут быть соединения, которые хотя и не имеют в своем составе переходных элементов, но владеют полупроводниковыми свойствами: цинка оксид, кадмия оксид, цинка сульфид и т.п. Диэлектрики (изоляторы), которые не проводят ток, не могут служить катализаторами.

Важную роль в катализе играют активные центры, т.е. участки поверхности, которые обладают повышенной активностью и особыми адсорбционными свойствами. Это - геометрические неоднородности поверхности: пики, углы, ребра кристаллов или дефекты поверхности. Активные центры можно рассматривать как группы атомов, которые меньше всего связаны с поверхностью и находятся в благоприятнейших условиях для электронного обмена. Адсорбция реагентов происходит прежде всего на активных центрах и сопровождается переходом электронов в d-оболочку от реагирующей молекулы к катализатору и от катализатора к реагирующей молекуле. Ход каталитических процессов по электронному механизму трактовали известные ученые мира С.З. Рогинский, Ф.Ф. Волькенштейн, К. Хауффе, Ж. Жермен, Г. Шваб и др.

Шваб, например, дал наглядную расшифровку такого типичного каталитически-гетерогенного электронного процесса, как окисление оксида углерода (II) на твердом катализаторе - оксиде цинка. Познакомимся с этой схемой.

Кислород адсорбируется активными центрами поверхности катализатора и притягивает из него электрон. Вследствие этого образуются отрицательно заряженные ионы кислорода

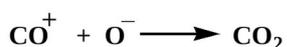


При этом кислород выполняет роль приемщика (акцептора) электронов.

Затем к поверхности катализатора подходит оксид углерода (II), который тоже адсорбируется активными центрами поверхности катализатора и отдает ему электрон, при этом молекулы оксида углерода (II) заряжаются положительно



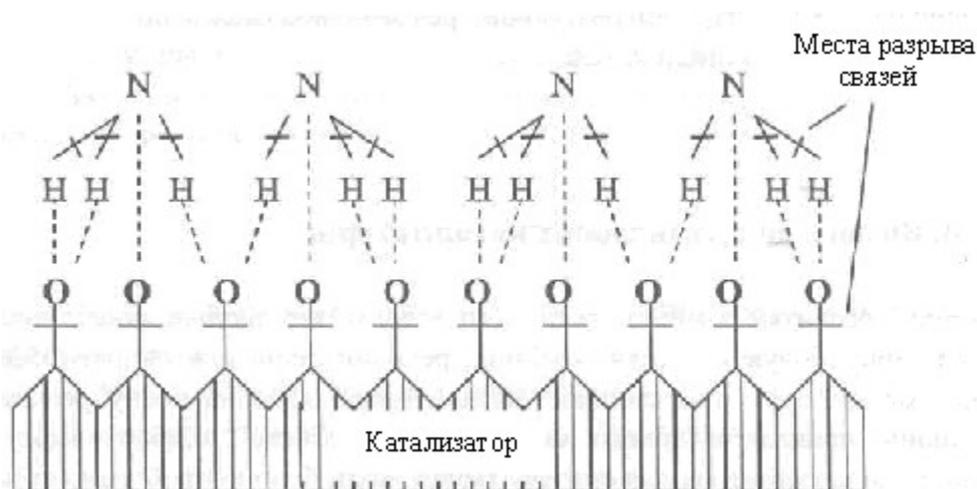
Между адсорбированными на поверхности катализатора разноименно заряженными ионами кислорода и  $CO^+$  начинается химическое взаимодействие и образуется оксид углерода (IV)



Из приведенной схемы становится понятным, что главная роль в таких процессах принадлежит образованию заряженных адсорбированных молекул и ионов. Укажем, что эффект заряженности поверхности катализатора при адсорбции разнообразных газов и паров сегодня подтвержден экспериментально.

В качестве примера гетерогенного катализа в системе реагенты-газы; катализатор-твердое вещество (платина) можно привести окисление аммиака в производстве разбавленной азотной кислоты. Процесс начинается активированной адсорбцией кислорода на активных центрах поверхности катализатора. К адсорбированным атомам кислорода подходят молекулы аммиака, образуются неустойчивые промежуточные комплексы "реагенты-катализатор", в которых старые химические связи рвутся, а новые образуются в виде продуктов реакции -  $NO$  и  $H_2O$  (рис. 2.33).

Если же гетерогенный катализ проходит по радикальному механизму, то вследствие адсорбции образовывается прочная связь молекула - кристаллическая решетка, что способствует диссоциации молекул реагентов на радикалы. Свободные радикалы, перемещаясь по поверхности катализатора, образуют нейтральные молекулы продукта, которые десорбируются.



*Рис. 2.33. Мысленная схема окисления аммиака на поверхности платинового катализатора (сплошными линиями обозначены химические связи в молекулах реагентов адсорбционные связи, пунктирными - образованные связи вследствие катализа)*

Процесс катализа газообразных реагентов на твердых катализаторах состоит из таких элементарных стадий:

1. диффузия реагирующих веществ из газовой фазы к поверхности катализатора;
  2. диффузия реагентов в пористых зернах катализатора;
  3. активированная адсорбция реагентов на активных центрах катализатора с образованием промежуточных поверхностных соединений - активных комплексов: "реагенты - катализатор";
  4. перегруппировка атомов с образованием поверхностных комплексов продукты реакции - катализатор" и десорбция продуктов реакции из активных центров;
  5. диффузия продуктов в порах зерен катализатора;
  6. диффузия продуктов из поверхности катализатора в объем газового потока.
- Общая скорость гетерогенного каталитического процесса зависит от скоростей отдельных его стадий и лимитируется медленнейшей из них. Иногда самым медленным оказывается одно из химических взаимодействий, а иногда - диффузионные процессы. Третья и четвертая стадии имеют химический характер и ускоряются, прежде всего повышением температуры. Если самыми медленными стадиями, которые лимитируют общую скорость процесса, являются первая или последняя, то процесс проходит во внешнедиффузионной области и наиболее эффективным средством его ускорения служит перемешивание реагирующих фаз.

Процесс проходит в области внутренней диффузии когда самыми медленными стадиями являются вторая и пятая. Наиболее эффективными

средствами интенсификации процесса в этом случае являются уменьшение размера зерен и увеличение диаметра пор катализатора.

Повышение концентраций реагирующих веществ или давления ускоряет как диффузионные, так и кинетические стадии катализа.

### **Требования к промышленным катализаторам**

Из истории развития химической технологии известно, что раньше исследователям приходилось испытывать тысячи химических веществ, прежде чем выбрать одно, которая действительно обладает достаточно сильным каталитическим действием на определенную реакцию. Ярчайшим примером такого эмпирического, "слепого" подбора могут служить поиски катализатора для синтеза аммиака, когда было испытано свыше двух тысяч химических элементов и соединений, пока, в конце концов, нужный катализатор было найден. Им оказалось специально обработанное железо с добавками оксидов калия и алюминия. Современное состояние науки и технологии катализа дает возможность осуществлять направленный выбор катализатора для каждого конкретного химического процесса, который основывается на общих закономерностях каталитических процессов и свойствах катализаторов. Например, для процессов окисления, восстановления, гидрирования, дегидрирования и других, которые осуществляются по вышеописанным электронным механизмам, катализаторами служат металлы и их соединения (проводники и полупроводники), которые хорошо проводят электрический ток, т.е. обеспечивают электронный обмен между реагентами и катализатором. Как уже отмечалось выше, это - платина, палладий, никель, железо, кобальт, оксиды никеля (II), марганца (IV) хрома (VI), ванадия (V), оксид цинка и сульфид цинка и т.п..

Типичными катализаторами для процессов каталитического крекинга нефти и нефтепродуктов, гидратации и дегидратации спиртов, конденсации, изомеризации и полимеризации углеводородов, которые большей частью осуществляются по кислотно-основным механизмам, служат такие вещества: гидроксиды металлов со степенью окисления  $3^+$  и больше (гидроксиды

алюминия, железа, циркония, тория и т.п.); алюмосиликаты и цирконийсиликаты; неорганические кислоты (в частности, фосфорная), на которых осуществляется ионный обмен.

Итак, существующие теории катализа дают возможность предугадывать каталитическое действие разных соединений. Выбранный на основании теоретических основ катализатор обязательно проверяется экспериментально. Если катализатор для заданного процесса подобран, то прежде чем рекомендовать его для внедрения, нужно выяснить, отвечает ли этот катализатор определенным требованиям, которые предъявляются к нему промышленностью.

### **Вопросы и задания:**

1. Какие вещества называются катализаторами? В чем отличие катализатора от инициатора и ингибитора?

2. Приведите дифференциальную и линейную форму записи кинетических уравнений для галогенной каталитической реакции второго порядка.

3. Объясните смысл приближения Боденштейна-Семенова при выводе интегральной формы кинетических уравнений для гомогенно-каталитических реакций.

4. Приведите дифференциальную и интегральную форму записи гомогенно-каталитических реакций Михаэлиса-Ментен.

5. Какие процессы лежат в основе ингибирующего действия катализатора? Какие вещества называются ингибиторами?

6. Что такое функция закомплексованности катализатора?

7. Дайте характеристику основным методам осуществления гетерогенно-каталитических процессов.

8. Приведите основные характеристики гетерогенных катализаторов, применяемых в промышленности. Каким основным требованиям должны удовлетворять гетерогенные катализаторы?

9. Дайте характеристику основным теориям гетерогенного катализа: теории промежуточных соединений; адсорбционной теории гетерогенного катализа; мультиплетной теории гетерогенного катализатора А.А. Баландина; электронной теории гетерогенного катализа.

10. Перечислите основные стадии гетерогенно-каталитической реакции. Дайте характеристику основным областям протекания гетерогенно-каталитических реакций.

11. Приведите примеры кинетические уравнения протекания моно- и бимолекулярных гетерогенно-каталитических реакций.

12. Дайте характеристику методу стационарных поверхностных концентраций и приведите примеры его применения для построения кинетических моделей гетерогенно-каталитических реакций.

## **ТЕМА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 7. ОСНОВЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.**

**Цель занятия:** закрепить и расширить знания об основах математического моделирования химико-технологических процессов.

#### **Теоретическая часть**

Математическое моделирование - метод исследования процессов или явлений на математических моделях с применением ЭВМ.

Современный уровень развития вычислительной техники расширяет возможности использования метода математического моделирования при исследовании кинетики гомогенных и гетерогенных химических реакций, лежащих в основе промышленных процессов, выборе типа химического реактора, теплообменного и массообменного оборудования, получении оперативных прогнозов и решении задач оптимизации технологических режимов ведения промышленных процессов действующих производств в условиях меняющегося состава сырья и производительности, а также при проектировании технологических схем новых и модернизируемых производств химической промышленности.

Процессы, связанные с химической технологией очень сложны. Это, прежде всего, химические превращения в аппаратах различных конструкций,

обусловленных особенностями протекания химических реакций, многокомпонентностью и многостадийностью многих из них, необходимостью проведения катализа. Не менее сложны и массообменные процессы, в частности, процессы ректификации многокомпонентных смесей, широко используемые при подготовке сырья для химических превращений и разделении продуктов реакций, либо отделения непрореагировавших компонентов сырья от продуктового потока. В настоящее время широко используются совмещенные реакционноректификационные процессы, как более энерго- и ресурсосберегающие и эргономичные. Теплообменные процессы являются неотъемлемой частью любого химического производства. Их эффективность зависит от конструкций аппаратов, свойств теплоносителей и ряда технологических параметров.

Поэтому важным этапом математического моделирования является создание математической модели, которая бы адекватно описывала рассматриваемый процесс. Обычно создаются математические модели отдельных аппаратов, базирующиеся на моделях процессов, протекающих в этих аппаратах, а затем моделируются технологические схемы, связывающие эти аппараты в единый технологический процесс.

В зависимости от сложности самого процесса и возможностей получения экспериментальной информации о его прохождении, при разработке математических моделей используется либо детерминированный подход, в основе которого лежат фундаментальные законы, либо эмпирический, в основе которого лежит статистическая обработка экспериментальной информации.

Поскольку математические модели могут быть представлены линейными, нелинейными, дифференциальными уравнениями, уравнениями в частных производных и их системами, в зависимости от сложности моделируемых явлений, необходимо знать и уметь применять численные методы для их решения.

Чтобы решение задач оптимизации было реализуемо, нужно правильно определить критерии оптимальности, представить функцию цели, задать

ограничения на оптимизирующие параметры и грамотно выбрать метод оптимизации.

И наконец, чтобы воспользоваться вычислительной техникой и решить уникальную задачу, связанную с моделированием конкретного химико-технологического процесса, необходимо знать какой-либо из современных языков программирования и уметь работать в соответствующей среде, создавая удобный для пользователя интерфейс.

Конечно для решения задач выбора наиболее подходящего численного метода могут быть привлечены математики, для создания программы с удобным для пользователя интерфейсом – профессиональные программисты, но саму математическую модель должны создавать специалисты предметной области, т.е. специалисты, компетентные в области химической технологии и промышленной реализации химических и нефтехимических производств.

### **Вопросы и задания:**

1. Что является предметом математического моделирования?
2. Что понимают под математическим описанием химико-технологического процесса?
3. Дайте характеристику и приведите примеры граничных и начальных условий.
4. Дайте определения понятиям времени пребывания и функции распределения времени пребывания потоков в аппарате.
5. Дайте характеристику и приведите примеры дифференциальной функции распределения времени пребывания потоков в аппарате.
6. Дайте характеристику и приведите примеры интегральной функции распределения времени пребывания потоков в аппарате.
7. Что понимают под моделью идеального перемешивания? Дайте характеристику этой модели и приведите ее математическое описание.
8. Что понимают под моделью идеального вытеснения? Дайте характеристику этой модели и приведите ее математическое описание.
9. Что понимают под диффузионной моделью? Дайте характеристику этой модели и приведите ее математическое описание.
10. В чем различие между однопараметрической и двухпараметрической диффузионными моделями?

11. Что понимают под ячеечной моделью? Дайте характеристику этой модели и приведите ее математическое описание.

12. Дайте характеристику предельным случаям, при которых ячеечная модель переходит в модель идеального смешения и в модель идеального вытеснения.

## **ТЕМА 2. ПРОИЗВОДСТВО НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.**

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 8. ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ. ПРОИЗВОДСТВО АММИАКА.**

**Цель занятия:** закрепить и расширить знания о производстве серной кислоты и производстве аммиака.

#### **Теоретическая часть**

Среди минеральных кислот, производимых химической промышленностью, серная кислота по объему производства и потребления занимает первое место. Объясняется это тем, что она самая дешевая из всех кислот, а также ее свойствами. Серная кислота не дымит, в концентрированном виде не разрушает черные металлы, в то же время является одной из самых сильных кислот.

Области применения серной кислоты чрезвычайно обширны. Она применяется при получении минеральных удобрений, кислот, солей, взрывчатых веществ, в металлургической, текстильной, пищевой промышленности и т.д.

Химическая промышленность выпускает три вида товарной кислоты:

- башенная кислота - 75%

- контактная кислота - 92,5%

. Олеум - 20% свободного  $\text{SO}_3$

Сырьем в производстве серной кислоты могут быть элементарная сера и различные серосодержащие соединения, из которых могут быть получена сера или непосредственно оксид серы (IV).

Природные залежи самородной серы невелики. Чаще всего сера находится в природе в форме сульфидов или сульфатов металлов, а также входит в состав нефти, каменного угля. Природного и попутного газов.

Таким образом, сырьевые источники производства серной кислоты достаточно многообразны, хотя до сих пор в качестве сырья используют элементарную серу и железный колчедан. Ограниченное использование таких видов сырья, как топочные газы тепловых электростанций и газы медеплавильного производства, объясняется низкой концентрацией в них оксида серы (IV). Причем доля колчедана в балансе сырья уменьшается, а доля серы возрастает.

### **Основные этапы получения серной кислоты.**

Получение серной кислоты из самородной серы состоит из трех стадий: 1- получение диоксида серы обжигом элементарной серы, 2- окисление оксида серы(IV) в оксид серы(VI), 3- абсорбция триоксида серы.

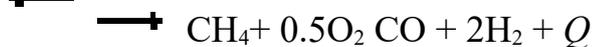
Производство аммиака состоит из трех стадий: получение азотоводородной смеси, ее очистка и собственно синтез аммиака.

Первая стадия — *получение азотоводородной смеси*. Сырьем для производства аммиака являются азот и водород. Азот выделяют из воздуха — газовой смеси, содержащей по объему 78,05% азота, 20,95% кислорода, 0,94% аргона и в незначительных количествах углекислый газ, неон, гелий, криптон и ксенон. Для этого воздух глубоким охлаждением переводят в жидкое состояние, а затем ректификацией, основанной на различии температур кипения отдельных газов, разделяют на составные части.

Водород получают одним из способов: электролизом воды или водных растворов поваренной соли; из коксового газа последовательным сжижением всех его компонентов, кроме водорода; конверсией оксида углерода генераторного газа; конверсией метана или его гомологов.

Получение водорода — наиболее дорогая стадия производства. В настоящее время большую часть водорода для синтеза аммиака получают из наиболее дешевых видов сырья — газов, содержащих метан и его гомологи. К

ним относятся попутные газы нефтедобычи, природный газ, газы нефтепереработки. В присутствии водяного пара и кислорода метан превращается в водород:



а образовавшийся оксид углерода конвертируется до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ :



Конверсию природного газа проводят при атмосферном или повышенном давлении с применением катализаторов (каталитическая конверсия) или без них (высокотемпературная конверсия). Часто процесс на никелевом катализаторе ведут так, чтобы остаточная концентрация метана составляла 8 — 10%. При такой концентрации метана его дальнейшее конвертирование воздухом (т. е. смесью азота и кислорода в соотношении 4:1) позволяет получить сразу азотоводородную смесь с соотношением  $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1:3$ . Это исключает необходимость строительства дорогостоящих и энергоемких установок разделения воздуха и значительно улучшает технико-экономические показатели процесса.

Однако полученные азот, водород и азотоводородная смесь загрязнены попавшими из природного газа соединениями серы, а также оксидами и диоксидами углерода, образовавшимися при конверсии. Из-за высокой чувствительности катализатора синтеза аммиака к этим примесям, сильно снижающим его активность и вызывающим необратимые отравления (особенно соединения, содержащие серу), газ подвергают тщательной очистке.

Вторая стадия — *очистка газа*. Для удаления примесей сернистых соединений типа сероуглерода  $\text{CS}_2$ , сероокси углерода  $\text{COS}$  и меркаптанов  $\text{R-SH}$  их гидрируют на кобальтмолибденовом катализаторе при температуре 350-450 °С до легкоулавливаемого сероводорода

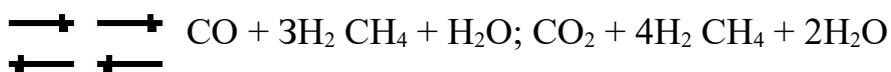


Образовавшийся сероводород удаляют из газа с помощью различных поглотителей, например оксида цинка:  $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$

После такой очистки газ содержит сероводорода не более 1 мг/м<sup>3</sup>.

Очистка газа от CO<sub>2</sub> производится с помощью жидких поглотителей. На смену водной очистке, потреблявшей большое количество воды и энергии на ее перекачку, пришла более эффективная очистка с помощью водных растворов этаноламинов либо горячих растворов поташа, активированных мышьяком. При промывке газа указанными водными растворами примеси CO<sub>2</sub> образуют карбонаты и бикарбонаты. Регенерация поглотителей с удалением CO<sub>2</sub> в десорбере производится: для этаноламинов — нагреванием до 120 °С, для растворов поташа — снижением давления.

Примеси СО удаляются из газа поглощением мед-ноаммиачным раствором слабой уксусной или муравьиной кислоты. Эффективность очистки увеличивается с повышением давления до 30 МПа и понижением температуры до 25 — 0 °С. После очистки в газе остается не более 0,003% СО. При очистке азотоводородной смеси, получаемой из коксового газа, остатки СО удаляют промывкой жидким азотом. При этом часть азота испаряется и переходит в азотоводородную смесь, обеспечивая соотношение N<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>, близкое 1:3. Разбавляя смесь дополнительным количеством азота, ее доводят до необходимого для синтеза аммиака точного соотношения N<sub>2</sub>: H<sub>2</sub> = 1:3. В тех случаях, когда остаточные количества СО и CO<sub>2</sub> в газе небольшие (до 1 %), удаление примесей осуществляется их гидрированием (метанированием) по реакциям



Температура процесса 200 — 400 °С, катализатор — никель, нанесенный на оксид алюминия.

Третья стадия — *синтез аммиака*. Образование аммиака по реакции

$$\begin{array}{c} \text{---} \text{+} \\ \text{+} \text{---} \end{array} \text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + Q$$

протекает достаточно быстро только в присутствии катализаторов, содержащих в качестве активаторов оксиды алюминия, калия и кальция. Тепловой эффект реакции растет с увеличением температуры, а равновесный выход зависит не только от температуры, но и от давления.

Синтез аммиака является обратимым экзотермическим процессом. В соответствии с принципом Ле-Шателье отвод теплоты должен смещать

реакцию вправо. С этой целью промежуточное охлаждение газовой смеси менее нагретым встречным потоком производится после каждого ее контакта с катализатором. Это обеспечивает автотермичность процесса. Однако несмотря на отвод теплоты, температура по ходу процесса все же несколько увеличивается. Поэтому в колонне синтеза аммиака используются катализаторы, эффективно работающие в различных диапазонах температур.

Современные колонны синтеза аммиака большой единичной мощности имеют четыре полки с катализаторами. На первой (по ходу газа) находится низкотемпературный катализатор (350— 500 °С), на второй — средне-температурный (400 —550 °С); на третьей и четвертой — высокотемпературные (550 — 700 °С).

На фактический выход аммиака кроме перечисленных факторов оказывают влияние активность катализатора, состав газовой смеси, конструктивные особенности аппарата (чем меньше в них гидравлическое сопротивление, тем выше пропускная способность и ниже энергетические затраты) и продолжительность соприкосновения газа с катализатором (или обратная величина, называемая объемной скоростью газа). С увеличением объемной скорости съём аммиака с 1 м<sup>3</sup> контактной массы резко возрастает. Но одновременно с этим увеличивается объем непрореагировавшей азотоводородной смеси. Во избежание потерь эту смесь необходимо многократно прокачивать через катализатор по замкнутому циклу. Это повышает расход энергии на перекачку. С экономической точки зрения подобные затраты могут быть сведены к минимуму при некоторых оптимальных значениях объемной скорости газа (от 15000 до 30000 м<sup>3</sup> газовой смеси через 1 м<sup>3</sup> катализатора в час).

Технико-экономические показатели этого производства могут быть улучшены переходом к энерго-, ресурсо-и трудосберегающей технологии. Это достигается применением агрегатов большой единичной мощности, мало-водных схем и АСУТП. Особое внимание уделяется утилизации теплоты топочных газов, выходящих из печи нагрева метана, а также газовых потоков,

покидающих реактор гидрирования органической серы, конвертеры метана и оксида углерода, колонны синтеза аммиака, метанатора и т. д.

Утилизированная высокопотенциальная теплота используется для получения пара высокого давления. Энергия этого пара в турбинах преобразуется в механическую для сжатия и перемещения газов с помощью компрессоров. Низкопотенциальная теплота утилизируется для получения технологического пара низкого давления, подогрева воды, получения холода и т. п. Подобный принцип энергосбережения самообеспечивает процесс паром и механической энергией. Для районов, испытывающих недостаток в топливе, это позволяет организовать производство с минимальными энергозатратами. Замена же водяного охлаждения воздушным значительно сокращает и водопотребление. Указанные принципы используются в современных схемах производства аммиака на агрегатах большой (1500 т/сут) единичной мощности. Один такой агрегат обеспечивает годовую экономию эксплуатационных затрат в сумме 15 млн. руб. и капиталовложений до 25 млн. руб. Указанная схема включает блоки получения азотоводородной смеси, очистки газа и синтеза аммиака.

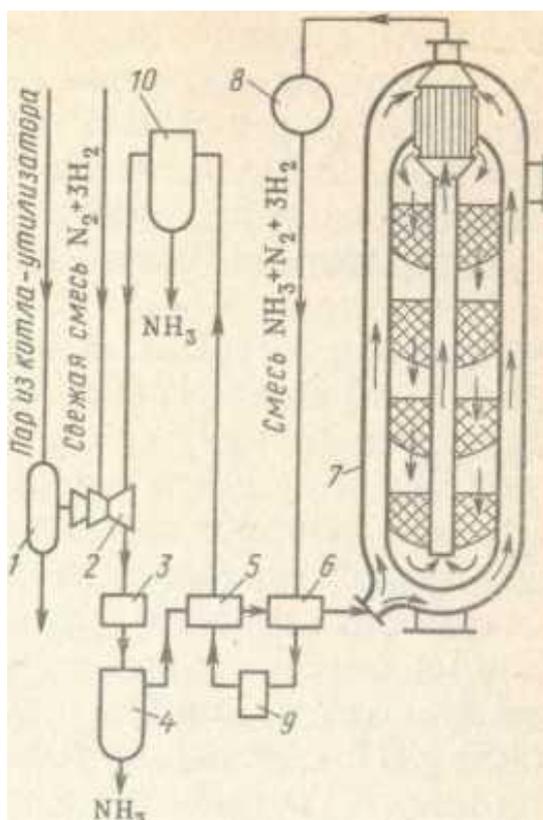


Рис. 1

В блоке синтеза аммиака для сжатия азотоводородной смеси до 30 МПа и ее циркуляции утилизированная теплота превращается в механическую энергию сжатия и перемещения (рис. 7.6). Для этого водяной пар высокого давления и температуры, полученный в котле-утилизаторе, направляют на паровую турбину 7, на валу которой установлен турбокомпрессор 2. Турбокомпрессор сжимает свежую азотоводородную смесь, а в последней ступени еще и смешивают ее с непрореагировавшей на катализаторе возвратной смесью  $N_2 + 3H_2$ , содержащей до 2 - 3 %  $NH_3$ . Для улавливания аммиака газ после турбокомпрессора пропускают через аммиачный холодильник 3, где он конденсируется и в виде жидкости легко отделяется в сепараторе 4. После сепаратора смесь азота и водорода проходит через два теплообменника 5 и 6, нагревается до 425 °С

и направляется в полочную колонну синтеза 7. По сравнению с традиционным контактным аппаратом с двойной теплообменной трубкой в полочных радиальных колоннах гидравлическое сопротивление, а следовательно, и энергопотери значительно снижены. В такой колонне с внутренним диаметром до 2,1 м, высотой до 25 м и толщиной стенок из хромомолибденовой стали 10 — 30 см имеется четыре полки. Полки загружаются катализатором в возрастающем количестве и с возрастающим диапазоном рабочих температур от первой к последней.

Для поддержания заданного температурного режима по высоте колонны после каждой полки производят отвод теплоты экзотермической реакции в котел-утилизатор. Тонкое регулирование температуры достигается введением в горячую газовую смесь определенного количества холодной смеси.

Примерно 15-20% азотоводородной смеси на катализаторе превращается в аммиак. Выйдя из колонны синтеза с температурой 320 — 380 °С, смесь последовательно отдает теплоту питательной воде котла-утилизатора в водоподогревателе 8, а затем нагревает встречный холодный газовый поток в «горячем» теплообменнике 6. Далее она охлаждается в аппарате воздушного

охлаждения 9 и «холодном» теплообменнике 5. При давлении около 30 МПа в такой газовой смеси аммиак конденсируется уже при температуре 25 — 40 °С и после отделения в сепараторе 10 направляется в хранилище.

Газовая смесь, содержащая до 2 - 3 % несконденсировавшегося аммиака, и непрореагировавшие азот и водород турбокомпрессором 2 возвращаются в производственный цикл.

Степень превращения азотоводородной смеси в аммиак в колонне синтеза колеблется от 15 до 20%. Но благодаря многократной ее циркуляции по замкнутой схеме фактический выход аммиака в системах среднего давления составляет 91 — 95%. По сравнению с системами, работающими при низком (10 МПа) и высоком (100 МПа) давлении, в системах среднего давления, получивших в мировой практике наибольшее распространение, удачно решаются вопросы выделения аммиака при достаточной скорости процесса в контактном аппарате. Помимо жидкого аммиака получают и газообразный, который обычно тут же перерабатывается в мочевины, аммиачную селитру, азотную кислоту.

### **Вопросы и задания:**

1. Назовите основные свойства серной кислоты.
2. Назовите основные области использования серной кислоты.
3. Какие виды сырья используют для производства серной кислоты?
4. Что является основным серосодержащим соединением железного колчедана?
5. Назовите основные стадии производства серной кислоты из железного колчедана.
6. Назовите основные стадии производства серной кислоты из серы.
7. Назовите основные стадии производства серной кислоты из сероводорода.
8. Какие химические реакции протекают в процессе горения железного колчедана?
9. Что входит в состав обжигового газа после сжигания железного колчедана?
10. В чем заключается сухая очистка обжигового газа?

11. Какие компоненты удаляют из обжигового газа в процессе сухой очистки?
12. В чем заключается мокрая очистка обжигового газа?
13. Какие компоненты удаляют из обжигового газа в процессе мокрой очистки?
14. Какие реакторы используют для обжига колчедана? Их преимущества и недостатки.
15. Какие катализаторы используются для окисления серы (IV)? Их преимущества и недостатки.
16. Назовите методы получения связанного азота.
17. Назовите основные направления использования аммиака.
18. Что является сырьем в производстве аммиака?
19. Как осуществляется очистка природного газа от серосодержащих соединений?
20. Назовите способы получения азотоводородной смеси.
21. Какие реакции протекают при конверсии метана и гомологов?
22. Какой катализатор используется для конверсии метана и его гомологов?
23. Какие существуют способы конверсии метана и его гомологов?
24. Какие катализаторы используются для конверсии CO?
25. Назовите промышленные способы конверсии CO.
26. Какие методы очистки азотоводородной смеси используются в промышленности?
27. Какие факторы влияют на выход аммиака при его синтезе?

## **ТЕМА 2. ПРОИЗВОДСТВО НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.**

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 9. ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ. ПРОИЗВОДСТВО МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА.**

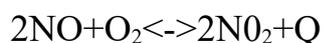
**Цель занятия:** закрепить и расширить знания о производстве азотной кислоты, минеральных солей. Изучить электрохимические производства.

#### **Теоретическая часть**

Азотную кислоту, известную с VIII в., до XVIII в. получали нагреванием селитры  $\text{NaNO}_2$  с железным купоросом. Последний впоследствии заменили

серной кислотой. Этот способ просуществовал до начала XX в., когда запасы природной селитры были исчерпаны. Из других источников сырья промышленное значение имеют азот атмосферы и органические вещества (уголь, торф, биомасса растений и т.д.). Синтетические способы фиксации атмосферного азота (плазменный и аммиачный) были разработаны в начале XX в. По первому из них азот реагирует с кислородом под действием высоких температур (3000 — 4000° С), создаваемых плазмотроном. Аммиачный способ благодаря высокой экономической эффективности в настоящее время является основным (95% в мировой практике). Сырьем служит азотоводородная смесь в соотношении 1 : 3. Современная технология основана на конверсии природного газа и воздуха. Таким способом сейчас получают более 95% азотоводородной смеси для синтеза аммиака.

Производство разбавленной азотной кислоты из аммиака включает три основных процесса (рис. 52, в):



Первый из них идет интенсивно в присутствии катализатора из платины или ее сплавов, выполненного в виде пакета тончайших сеток (1024 ячейки на 1 см), при температуре окисления аммиака 700—800° С, два других — при повышенном давлении. Увеличение давления в 10 раз ускоряет процесс окисления оксида азота (II). Перед подачей в контактный аппарат реагенты (NH<sub>3</sub> и воздух) глубоко очищают в фильтрах и от примесей, пыли, масла. Аммиак нагревают в подогревателе и подают во встроенный (внутренний) теплообменник контактного аппарата, а затем на платиновые сетки. Сюда же компрессором нагнетают воздух. После охлаждения нитрозные газы компрессором подают в абсорбционную колонну, в которой параллельно проходят два последних процесса. Противоточно в нее поступает вода, нагретая до 30° С. Непрореагировавшие нитрозные газы улавливают, а выхлопные газы выбрасываются в атмосферу через трубу высотой до 100 м. Температуру

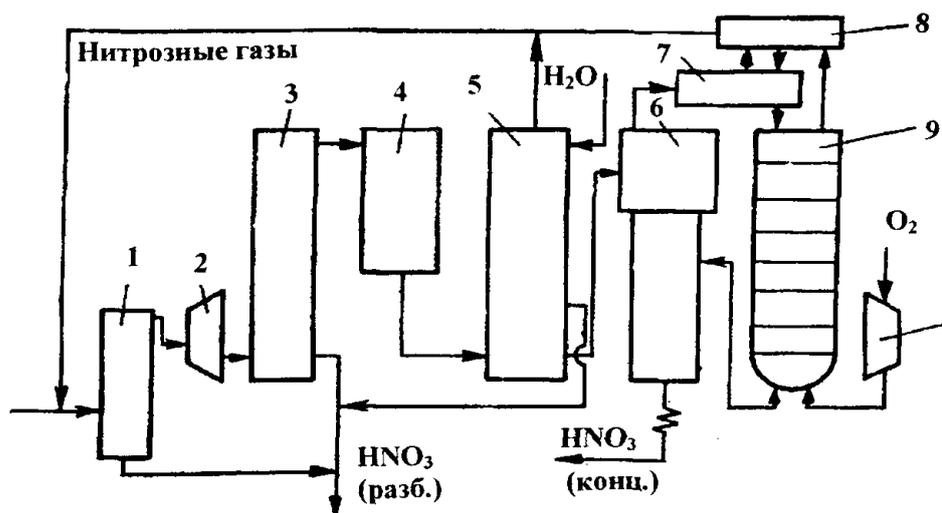
абсорбции поддерживают в пределах 30—40°C. Вытекающая 60-процентная азотная кислота из абсорбционной колонны освобождается от нитрозных газов (отбеливается) воздухом и направляется на склад готовой продукции или, что происходит чаще всего, на производство минеральных удобрений.

Теплота экзотермических реакций полностью покрывает затраты на технологические нужды, в результате повышаются все технико-экономические показатели производства. Производительность таких агрегатов составляет 1360 т/сут, строятся еще более мощные — до 2260 т/сут.

Концентрированную азотную кислоту чаще всего получают прямым синтезом.



Поступающие из контактного отделения нитрозные газы (рис. 44) после охлаждения в аппарате 1 компрессором 2 подаются в окислительную колонну 3, где 96 – 97% NO превращается в NO<sub>2</sub>. После холодильника 4 газы поступают в нитроолеумную колонну 5, где абсорбируются до 36% N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В отбелочной колонне 6 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> десорбируется, а в холодильнике 7 конденсируется и в смеси с разбавленной азотной кислотой поступает в автоклав 9. Неокислившиеся и несконденсировавшиеся нитрозные газы, отдавая теплоту в теплообменнике 8, возвращаются в цикл, а образовавшийся в колоннах и холодильниках 25-процентный раствор азотной кислоты частично через колонну 6 и холодильник 7 подается в автоклав, а частично идет на производство минеральных удобрений, например аммиачной селитры.



**Рис. 44. Схема производства концентрированной азотной кислоты прямым синтезом: 1-аппарат для охлаждения, 2-компрессор, 3-окислительная колонна, 4, 7-холодильник, 5-нитроолеумная колонна, 6-отбелочная колонна, 8-теплообменник, 9-автоклав**

На современных предприятиях, использующих мощные агрегаты, показатели затрат электроэнергии, пара и воды в 3 — 5 раз ниже. Выхлопные газы подвергаются высокотемпературной каталитической очистке. Содержание нитрозных газов в них после этого не превышает 0,0005%.

Большие затраты аммиака отражаются на себестоимости азотной кислоты, которая в 1,5 — 2 раза выше себестоимости серной.

Основные направления азотно-кислотного производства:

1. увеличение производственной мощности агрегатов до 2500 т/сут;
2. полная автоматизация;
3. повышение качества продукции комплексным использованием сырья, энергии и воды, полной утилизацией отходов;
4. поиск более эффективных технологических схем;
5. промышленное освоение способов биологической и низкотемпературной фиксации атмосферного азота.

Электрохимическими называют производства, в которых химические процессы протекают под действием постоянного электрического тока.

В промышленности широкое распространение получил электролиз водных растворов и расплавов.

Электрохимические методы производства в ряде случаев имеют преимущества перед химическими: более полно используется сырье и энергия, одновременно может производиться несколько ценных продуктов, продукты получают высокой степени чистоты, недостижимой при химических способах производства. Благодаря указанным достоинствам электрохимические методы охватывают многочисленные и разнообразные производства, важнейшими из которых является получение хлора, щелочей, водорода, кислорода, неорганических окислителей (перманганатов, персульфатов, перекиси водорода и т.д.), получение и рафинирование металлов, декоративные и защитные покрытия металлов.

К недостатком электрохимических производств относится высокий расход энергии; в себестоимости продуктов расходы на энергию составляют значительную долю.

Критериями рационального использования электрической энергии при электролизе является выход по току и коэффициент использования энергии.

Выход по току - отношение количества вещества  $G_{\phi}$ , полученного практически при электролизе в результате затрат определенного количества электричества, к количеству вещества  $G_{\tau}$ , которое должно было бы выделиться в соответствии с законами Фарадея. Выход по току выражается обычно в процентах:

$$\eta = G_{\phi} / G_{\tau}$$

(1)

Теоретическое количество полученного вещества  $G_{\tau}$  (кг) определяется по формуле

$$G_{\tau} = I \tau T / 1000$$

электролиз хлористый водород натрий

I-сила тока, а; т - продолжительность электролиза, ч; E - электрохимический эквивалент - количество вещества, выделяющегося на электроде при прохождении 1 а\*ч (для хлора 1.323, едкого натрия 1.492, водорода 0.0376). Чем выше сила тока, тем большее количество продукта можно получить при эксплуатации электролизера данного типа.

При промышленном электролизе выход по току всегда меньше 100%, что вызывается протеканием побочных процессов. Для увеличения выхода по току необходимо предусмотреть меры, способствующие уменьшению роли этих процессов.

Коэффициент использования энергии  $\mu$  выражается отношением теоретически необходимого для выделения единицы продукта количества энергии  $W_{\phi}$ , к действительно затраченной  $W_{np}$ . В процентах он равен

$$\mu = (W_{\tau} / W_{np}) * 100$$

Теоретический расход энергии квт\*ч на единицу получаемой продукции определяется по уравнению:

$$W_{\tau} = v_{\tau} I \tau / G_{\tau}$$

(4)

Практический расход энергии зависит от напряжения, приложенного к электролизеру  $v_{np}$

$$W_{np} = (v_{np} I \tau / G_{\phi}) 100,$$

(5)

таким образом, исходя из 3, 4 и 5-го уравнений, получим

(6)

Из уравнения (6) следует, что коэффициент использования энергии будет тем больше, чем выше выход по току и чем ниже напряжение на ванне. Теоретически электролиз должен начаться тогда, когда приложенное к ванне напряжение превысит хотя бы на бесконечно малую величину теоретическое напряжение разложения.

В промышленных электролизерах, несмотря на принимаемые меры, величина действительного напряжения значительно выше теоретического.

Технический электролиз водных растворов может осуществляться без выделения металлов или с их выделением на катоде.

Среди электрохимических процессов разложения водных растворов без выделения металлов наибольшее распространение получил электролиз водных растворов хлористого натрия.

### **Вопросы и задания:**

1. Назовите основные свойства азотной кислоты.
2. В каких отраслях промышленности используется азотная кислота?
3. Какие способы производства азотной кислоты существуют?
4. Назовите основные стадии производства азотной кислоты из аммиака.
5. Какие химические реакции протекают при окислении аммиака?
6. Из каких стадий состоит каталитическое окисление аммиака?
7. Какие катализаторы используются для окисления аммиака?
8. Какие факторы и как влияют на скорость окисления аммиака?
9. Какие химические реакции протекают при окислении оксида азота (II)?
10. Какие факторы и как влияют на скорость окисления оксида азота (II)?
11. Что входит в состав нитрозных газов?
12. Какие химические реакции протекают при абсорбции нитрозных газов?
13. Из каких стадий состоит процесс абсорбции нитрозных газов?
14. Какие факторы и как влияют на процесс абсорбции нитрозных газов?
15. Какие способы производства разбавленной азотной кислоты используются в промышленности?
16. Какие способы производства концентрированной азотной кислоты используются в промышленности?
17. Назовите области применения минеральных солей.
18. Что является сырьем для производства минеральных солей?
19. Какие физические процессы используют в технологии производства минеральных солей?
20. Какие химические процессы используют в технологии производства минеральных солей?
21. Что является сырьем для производства углекислого натрия?
22. Назовите стадии производства углекислого натрия.
23. Какие химические реакции протекают при очистке рассола в производстве углекислого натрия?

24. Какие химические реакции протекают на стадиях аммонизации и карбонизации рассола в производстве углекислого натрия?
25. В чем заключается процесс кальцинации бикарбоната натрия?
26. Какие минеральные удобрения относятся к азотным?
27. На какой реакции основано производство нитрата аммония?
28. Из каких стадий состоит технологический процесс производства нитрата аммония?
29. В чем заключается принципиальное отличие безупарочного метода производства нитрата аммония от метода с использованием выпаривания?
30. Какие минеральные соли относятся к калийным удобрениям?
31. Что является сырьем для производства хлорида калия?
32. Какие методы используются для производства хлорида калия?
33. В чем заключается флотационный метод производства хлорида калия?
34. Из каких стадий состоит флотационный метод производства хлорида калия?
35. Какие минеральные соединения относятся к фосфорным удобрениям?
36. Что является сырьем для производства двойного суперфосфата?
37. Какие стадии включает процесс производства двойного суперфосфата?
38. Какие преимущества имеют электрохимические методы получения вещества перед химическими?
39. Назовите области применения электрохимических методов.
40. Какие существуют промышленные способы электролиза водного раствора хлорида натрия?
41. Назовите основные стадии диафрагменного способа электролиза.
42. Какая реакция протекает на катоде при диафрагменном способе электролиза?
43. Какое основное вещество выделяется на аноде катоде при диафрагменном способе электролиза?
44. Какое побочное вещество выделяется на аноде катоде при диафрагменном способе электролиза?
45. Какая основная реакция протекает на катоде при диафрагменном способе электролиза?
46. Какие побочные реакции могут протекать на катоде при диафрагменном способе электролиза?
47. Какова роль диафрагмы в диафрагменном электролизе?
48. В чем заключаются особенности электролиза водного раствора хлорида натрия ртутным катодом?
49. Какие побочные реакции могут протекать на катоде при электролизе с ртутным катодом?

### ТЕМА 3. ПРОИЗВОДСТВО ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ.

#### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 10. ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ. ПРОИЗВОДСТВО НИЗШИХ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

**Цель занятия:** закрепить и расширить знания об органическом синтезе. Изучить производство низших ненасыщенных углеводородов.

#### Теоретическая часть

Алкены - ненасыщенные углеводороды, содержащие двойную связь C=C.

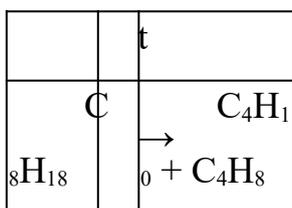
Раньше эти соединения называли *олефинами*

Алкены в нефтях и природных газах не содержатся. Однако в значительных количествах образуются в процессах высокотемпературной переработки нефтяного сырья, т.е. в различных процессах крекинга. В газах крекинга содержатся алкены с числом атомов углерода от 1 до 4. Содержание их в сумме в газах колеблется от 10 до 50% , а в газах процесса пиролиза (700-900°C) доходит до 80%.

Жидкие продукты крекинга содержат более высокомолекулярные алкены, имеющие в молекуле 5 и более атомов углерода. Содержание алкенов в жидких продуктах крекинга составляет обычно от 5 до 45%, но может быть и выше.

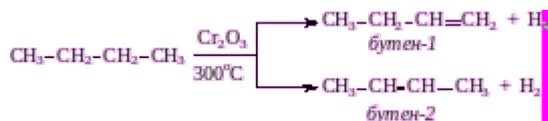
Источником газообразных алкенов (этилен, пропилен) для химической промышленности являются в основном газы процесса пиролиза (высокотемпературного крекинга, проводимого при температуре 700-900°C). Алкены можно также получать и другими методами, среди которых следует отметить следующие:

Основным промышленным источником алкенов служит крекинг алканов, входящих в состав нефти:

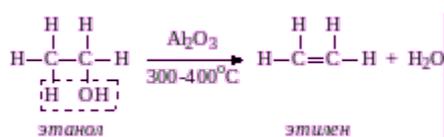


Крекинг протекает по свободнорадикальному механизму при высоких температурах (400-700 °С).

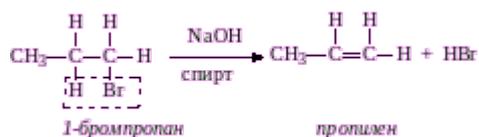
1. Газообразные алкены получают дегидрированием соответствующих алканов над оксидом хрома (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при 300°С.



2. При действии на спирты водоотнимающих средств (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.) при 300-400°С от спирта отщепляется молекула воды и образуется двойная связь.



3. При действии спиртовых растворов щелочей на галогенпроизводные углеводородов отщепляется галогеноводород и образуется двойная связь.



В отличие от термического крекинга при пиролизе расщепление углеводородов происходит в паровой фазе при атмосферном давлении и повышенной до (670-720 °С) температуре. В результате глубокого распада и вторичных реакций синтеза из керосина или легкого газойля получают до 50 % газа, ароматические углеводороды и смолу. Газы пиролиза отличаются от газов крекинга повышенным содержанием этилена, пропилена, бутадиена.

## 21. Основные направления использования низших олефинов

### Применение алкенов:

-Алкены применяются в качестве исходных продуктов в производстве полимерных материалов (пластмасс, каучуков, пленок) и других органических веществ.

-Этилен (этен) H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> используется для получения полиэтилена, политетрафторэтилена (тефлона), этилового спирта, уксусного альдегида, галогенопроизводных и многих других органических соединений.

-Применяется как средство для ускоренного созревания фруктов.

-Пропилен (пропен)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2-\text{CH}_3$  используется для получения спиртов и полимеров.

-Изобутилен (2-метилпропен)  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  применяется в производстве синтетического каучука.

#### Промышленное использование этилена

-Этилен используется для производства целого ряда химических соединений: винилхлорида, стирола, этиленгликоля, этиленоксида, этаноламинов, этанола, диоксана, дихлорэтана, уксусного альдегида и уксусной кислоты. Полимеризацией этилена и его прямых производных получают полиэтилен, поливинилацетат, поливинилхлорид, каучуки и смазочные масла.

#### Промышленное использование пропилена

-Пропилен в промышленности применяется, в основном, для синтеза полипропилена. Также из него получают кумол, окись пропилена, акрилонитрил, изопропанол, глицерин, масляный альдегид.

#### Промышленное использование прочих алкенов

Бутилены применяют для производства бутадиена, изопрена, полиизобутилена, бутилкаучука, метилэтилкетона.

Изобутилен — сырье для получения бутилкаучука, изопрена, трет-бутанола; используется для алкилирования фенолов при синтезе ПАВ. Его сополимеры с бутенами применяют как присадки к маслам и герметики.

*Высшие алкены  $\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$  применяют при синтезе ПАВ, а также для получения высших спиртов.*

#### **Вопросы и задания:**

1. Что такое органический синтез?
2. Какие синтезы включает органический синтез?
3. Производство каких продуктов относится к основному органическому синтезу?
4. Укажите особенности тонкого органического синтеза.
5. Каковы основные продукты тонкого органического синтеза?
6. Укажите основные источники получения олефинов.

7. Что такое процесс пиролиза углеводородного сырья?
8. Приведите две группы реакций процесса пиролиза.
9. Какие факторы влияют на состав продуктов процесса пиролиза и выход этилена и других олефинов?
10. Каковы условия проведения пиролиза углеводородного сырья?
11. При каких условиях выделяется этилен из газа пиролиза?
12. Как осуществляется разделение газа пиролиза?

### **ТЕМА 3. ПРОИЗВОДСТВО ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ.**

#### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 11. ПРОИЗВОДСТВО ВИНИЛХЛОРИДА.**

**Цель занятия:** закрепить и расширить знания о производстве винилхлорида.

##### **Теоретическая часть**

Винилхлорид (хлористый винил, хлорэтен, монохлорэтилен)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$  - бесцветный газ с эфирным запахом; т. пл. 114,6 К, т. кип. 259,2 К, хорошо растворим в обычных органических растворителях.

Винилхлорид является основным продуктом хлорорганического синтеза, на его получение в различных странах расходуется до 20-35% хлора.

Основным потребителем винилхлорида является производство поливинилхлорида, который по объему выпуска занимает второе место после полиэтилена. В начале 1990-х годов ежегодные темпы роста его производства в мире составляли 5%. Общий объем его мирового производства в 2000 г. достиг 25 млн т.

Поливинилхлорид находит применение в различных отраслях промышленности, в том числе в строительстве, электротехнике и электронике, в производствах целлюлозы и бумаги, эластомеров и волокнообразующих полимеров, настилов для пола, одежды, обуви. Самым крупным потребителем поливинилхлорида является производство труб для газо- и водопроводов, на которое расходуется до 20-55% полимера. Интенсивно увеличивается использование поли-

винилхлорида в качестве заменителя дерева. Суммарный объем производства поливинилхлорида в России составляет ~ 550 тыс. т/год, или ~2% мирового промышленного производства.

Исходным углеводородным сырьем для производства винилхлорида является этан, этилен или ацетилен.

Существует четыре промышленных способа получения винилхлорида:

1. Сбалансированный двухстадийный метод, включающий стадии прямого хлорирования этилена



или его окислительного хлорирования

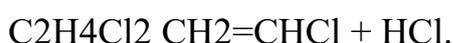


до 1,2-дихлорэтана с последующим пиролизом до винилхлорида и хлорида водорода



Образовавшийся хлорид водорода направляется на окислительное хлорирование этилена.

2. Комбинированный метод на основе этилена и ацетилена, состоящий из стадий прямого хлорирования этилена до дихлорэтана с последующим его пиролизом до винилхлорида и хлорида водорода:



Образовавшийся хлорид водорода используют для гидрохлорирования ацетилена до винилхлорида



или суммарно



3. Комбинированный метод на основе легкого бензина, включающий стадии пиролиза бензина с получением смеси этилена и ацетилена примерно в стехиометрическом соотношении с последующим гидрохлорированием смеси до винилхлорида и хлорированием оставшегося этилена до дихлорэтана.

Дихлорэтан затем подвергают пиролизу до винилхлорида с рециклом образовавшегося хлорида водорода.

#### 4. Гидрохлорирование ацетилен:



Из всех перечисленных методов наиболее широкое распространение в промышленности получил метод синтеза винилхлорида на основе этилена. Например, в США в 1989 г. практически весь винилхлорид получают этим методом.

#### *Сбалансированный метод синтеза винилхлорида на основе этилена*

В основе сбалансированного метода лежат три химические реакции:

- прямое хлорирование этилена до дихлорэтана;
- окислительное хлорирование этилена до дихлорэтана;
- пиролиз дихлорэтана до винилхлорида.

**Прямое хлорирование этилена.** Важнейшую роль в сбалансированном процессе получения винилхлорида играет стадия прямого хлорирования этилена. Именно на этой стадии образуется дополнительное количество дихлорэтана, необходимое для подачи на стадию пиролиза. Соотношение количеств продуктов прямого и окислительного хлорирования обычно близко к 1:1.

Реакция прямого хлорирования этилена, катализируемая кислотами Льюиса, протекает по механизму электрофильного присоединения согласно уравнению:



Взаимодействие хлора и этилена происходит в среде кипящего дихлорэтана при 363-383 К. Заместительного хлорирования этилена с образованием три- и полихлоридов этана можно избежать путем проведения реакции при 323-343 К. Использование ингибиторов (кислород, хлорид железа) позволяет понизить температуру реакции до 313-333 К при практически 100%-ной селективности по дихлорэтану.

Принципиальная технологическая схема процесса прямого хлорирования этилена представлена на рис. 5.1.

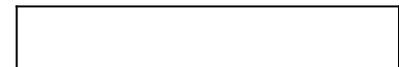


Рис. 5.1.

### **Принципиальная технологическая схема процесса прямого хлорирования этилена и ректификации дихлорэтана**

1, 3, 4 – ректификационные колонны; 2 - реактор; 5 – реактор хлорирования.

Потоки: I – хлор; II – этилен; III – абгазы; IV – на переработку; V – на сжигание; VI – товарный дихлорэтан; VII – дихлорэтан на промывку; VIII – легкокипящие продукты на переработку

**Окислительное хлорирование этилена.** Основной стадией в производстве винилхлорида сбалансированным методом является окислительное хлорирование этилена. Все промышленные процессы оксихлорирования этилена могут быть разделены по двум главным признакам: проведение процесса на неподвижном или в кипящем слое" катализатора и использование в качестве

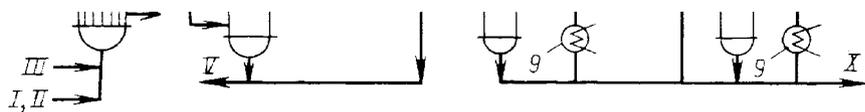
"

окислителя чистого кислорода или воздуха. В настоящее время большинство крупных мировых производителей винилхлорида применяют процесс в "кипящем слое".

Оксихлорирование этилена проводят в газовой фазе при 600-615 К и давлении 150 кПа на стационарном или в "кипящем слое" катализатора. В качестве катализатора используют хлориды меди, калия, натрия и других металлов на носителях, однако промышленный катализатор представляет собой хлорид меди (II), нанесенный на сферический оксид алюминия. Содержание меди в катализаторе составляет 4-6% (масс.). В качестве окислителя используют воздух или кислород. Применение кислорода позволяет в десятки раз снизить объем отходящих газов и дает возможность проводить процесс при более низкой температуре. Кроме того, удлиняется срок службы катализатора и повышается

производительность установки. Несмотря на высокую стоимость чистого кислорода, в промышленности наблюдается тенденция перевода действующих установок с воздуха на кислород.

Принципиальная технологическая схема процесса оксихлорирования



представлена на рис. 5.2.

**Рис. 5.2. Принципиальная технологическая схема процесса получения 1,2-**

**дихлорэтана (ДХЭ) оксихлорированием этилена**

1 - реактор; 2 - закалочная колонна; 3 - холодильник; 4 – нейтрализатор; 5, 6

– ректификационные колонны; 7 – насос; 8 – сборник; 9 - кипятильник.

Потоки: I – хлорид водорода; II – воздух; III – этилен; IV – продукт на абсорбцию; V – сточные воды; VI – вода; VII – NaOH; VIII – легкая фракция; IX – 1,2-ДХЭ; X – кубовые остатки

В трубчатый реактор 1 подают этилен, хлорид водорода и воздух; при 483-533 К происходит реакция в присутствии катализатора хлорида меди, нанесенного на оксид алюминия или алюмосиликат. Применяется небольшой избыток этилена. В закалочной колонне 2 отделяют HCl, из которого получают кислоту. Инертные газы уходят сверху сборника 8, верхний слой которого поступает в колонну 2; хлорсодержащий продукт нейтрализуют и промывают в колонне 4, а затем разделяют на легкую фракцию и дихлорэтан в колоннах 5 и 6. Кубовые остатки отводят. В колонне 5 происходит также осушка влажного дихлорэтана азеотропной перегонкой.

**Пиролиз дихлорэтана.** Целевой продукт сбалансированного процесса – винилхлорид - образуется на стадии дегидрохлорирования (пиролиз) дихлорэтана.

Пиролиз дихлорэтана проводят при 723-793 К и давлении 2 МПа:



Степень конверсии дихлорэтана за один проход составляет 50-60% с селективностью по винилхлориду 96-99%.

Пиролиз дихлорэтана протекает по радикальноцепному механизму. Реакция начинается с разрыва связи С—Сl в молекуле дихлорэтана и образования свободных радикалов, которые далее способствуют развитию цепи – отрыв атома Н радикалом Cl• от молекулы дихлорэтана и молекулярный распад 1,2-

	1
	84

дихлорэтильного радикала. Реакция обрыва цепи происходит при рекомбинации радикалов:

•



•



•



•

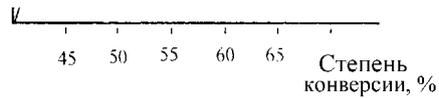
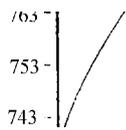


Основное влияние на скорость пиролиза дихлорэтана оказывает температура. На рис. 5.3 показана зависимость конверсии дихлорэтана от температуры.



**Рис. 5.3.**  
**Зависимость**

**степени конверсии ди-**  
**хлорэтана от температуры процесса.**



Значительное влияние на

скорость

процесса и состав продуктов могут оказывать добавки иницирующего и ингибирующего действия. На стадию пиролиза обычно поступает дихлорэтан, содержащий не менее 99,2% основного вещества. В качестве примесей, как правило, содержатся хлорэтаны, хлорэтен и бензол. В табл. 5.2. и 5.3 приведены примеры иницирующего и ингибирующего действия некоторых веществ.

Таблица 5.2

**Иницирующая активность некоторых соединений при температуре процесса 648 К в проточном реакторе**

Количество Степень конверсии

Инициатор

инициатора, % (мас.) дихлорэтана, %

Без инициатора (термический пиролиз) 0 0,8

Оксид азота 1,0 1,8

Диоксид азота 1,0 3,6

Тетраэтилсвинец 0,1 8,4

Тетраэтилсвинец + хлор 0,1+0,1 8,5

Гексахлорэтан 1,0 12,4

Диоксид азота + хлор 0,5 + 0,5 20,5

Гексахлорэтан 2,5 25,0

Гексахлорэтан + хлор 2,5 + 0,1 32,0

	85

Оксид азота + хлор 0,5 + 0,5 55,9

Хлор 0,5 56,1

1,0 63,7

Хлористый нитрозил 1,0 66,3

Кислород 1,0 67,9

1,5 71,0

Таблица 5.3

### Ингибирующая активность некоторых соединений

при температуре процесса 773 К в дифференциальном реакторе

Ингибитор	Количество	Конверс	
	ингибито- ра, % (мас.)	ия дихлорэ тана,	
Без ингибитора (термический пиролиз) 1,1 -дихлорэтан	0,0	41,2	
	0,1	21,2	
1,2-дихлорпропан	0,1	24,2	
Бензол	0,3	27,5	
1,2,3-трихлорпропан	0,1	28,0	
Бензол	0,1	29,0	
Хлористый аллил	0,1	31,0	
Бензол	0,5	32,5	

Сбалансированный метод получения винилхлорида на основе этилена разработан Ю.А. Трегером (НИИ «Синтез», Россия). Этот способ реализован в промышленном масштабе на ряде предприятий в России и за рубежом.

#### *Одностадийный процесс синтеза винилхлорида из этилена*

#### *(процесс фирмы "Стаффер")*

Фирма "Стаффер" осуществила одностадийный процесс термохлорирования этилена до винилхлорида при 625-775 К и давлении 0,35-1,4 МПа. В качестве катализаторов термохлорирования этилена использовались железо, щелочные и щелочноземельные металлы и их оксиды, хлорид меди в

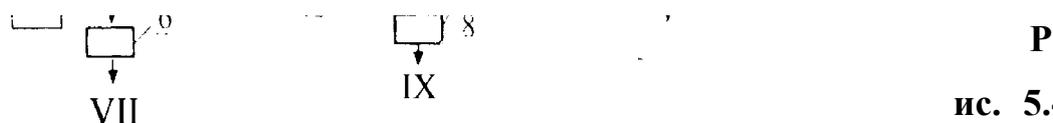
смеси с асбестом, рас-плавы хлоридов меди и другие композиции. Объединение стадий хлорирования и пиролиза () представляет некоторые трудности, так как термохлорирование

параметры этих процессов существенно различаются. Разработанный для тер-мохлорирования реактор состоит из трех секций, в одной из которых происхо-дит пиролиз дихлорэтана, поступающего из реактора оксихлорирования, во второй - термохлорирование этилена до винилхлорида и дихлорэтана, а в треть-ей - завершается пиролиз дихлорэтана, непревратившегося в первых двух сек-циях.

### ***Двухстадийный процесс синтеза винилхлорида из этилена***

Одним из недостатков описанной выше технологической схемы получения винилхлорида является ее многостадийность. Значительные трудности связаны с процессом термического дегидрохлорирования дихлорэтана вследствие затрат большого количества тепла и образования побочных продуктов: ацети-лена, бутадиена, хлоропрена, а также интенсивного смоло- и коксообразования. Естественным путем снижения энергии активации и, соответственно, темпера-туры процесса является применение катализаторов. Кроме того, в самом сба-лансированном процессе скрыта возможность использования тепла экзотерми-ческой реакции оксихлорирования этилена (238,8 кДж/моль) для осуществле-ния эндотермической реакции дегидрохлорирования дихлорэтана (71,2 кДж/моль). Очевидно, что можно совместить эти процессы в одной реакцион-ной зоне либо сбалансировать их по теплообмену.

Принципиальная технологическая схема совмещенного процесса пред-ставлена на рис. 5.4.



### **Принципиальная технологическая схема совмещенного процесса получе-ния винилхлорида из этилена**

1 - реактор; 2 - котел-утилизатор; 3 - закалочная колонна; 4,9 - хо-

лодильники; 5, 10 - сепараторы; 6, 8, 14 - сборники; 7 - смеситель; 11 - скруб-

бер; 12 - абсорбционная колонна.

Потоки: I - этилен; II - хлорид водорода; III - воздух; IV – вода; V – пар; VI – слив; VII – щелочной раствор; VIII – NaOH; IX – дихлорэтан на отмывку; X – абгазы; XI – дихлорэтан; XII – смесь дихлорэтана и винилхлорида.

Совмещенный процесс получения винилхлорида протекает в кожухотрубном реакторе на стационарном слое катализатора. В реактор 1, заполненный катализатором, под давлением 0,4 МПа подают этилен, хлорид водорода и воздух, подогретые до 423 К. Реакция протекает при 623 К. Основные показатели процесса приведены ниже.

Селективность по винилхлориду, %..... 54

Селективность по СО и СО<sub>2</sub>, %..... 5

Степень конверсии, %

этилена .....76

хлорида водорода ..... 66

кислорода .....91

Процесс получения винилхлорида состоит из двух основных стадий: прямого хлорирования этилена и совмещенного процесса окислительного хлорирования этилена и пиролиза дихлорэтана.

В ходе реакции в реакторе 1 происходит выделение тепла, для снятия которого в межтрубное пространство подается теплоноситель. Регенерация теплоносителя осуществляется в котле-утилизаторе 2. Выходящие из реактора реакционные газы, содержащие органический продукты (, 1,2-

винилхлорид

дихлорэтан, этилхлорид, дихлорэтилены и др.), оксиды углерода, пары воды, азот и непрореагировавшие этилен, хлорид водорода, кислород при 623 К поступают в куб закалочной колонны 3. Температура газов в колонне снижается до 383-393 К.

Охлажденные и нейтрализованные газы из верхней части закалочной колонны 3 поступают в конденсатор 4, в котором происходит частичная конденсация влаги и дихлорэтана. Конденсат поступает на разделение фаз в аппарат 5, из которого дихлорэтан направляется в сборник дихлорэтана сырца 8, а вода - в смеситель 7 для приготовления раствора щелочи. Газовый поток, содержащий винилхлорид, этилен, не сконденсировавшиеся органические продукты, влагу, инертные газы, поступает в холодильник 9, в котором охлаждается до 278 К, проходит через сепаратор 10 и скруббер 11, где высушивается до содержания влаги 10-20 частей на 1 млн. и далее направляется в абсорбционную колонну 12.

При суммарной степени превращения этилена в винилхлорид, равной 89%, процесс становится конкурентоспособным по отношению к традиционному сбалансированному процессу.

### ***Синтез винилхлорида из этана***

Современные производства винилхлорида как из этилена, так и из ацетиленов характеризуются высокими выходами и относительно низкими капиталовложениями. Поэтому дальнейшее усовершенствование процесса должно пойти по пути выбора дешевого и доступного углеводородного сырья. Таким сырьем является этан.

В НИИ "Синтез" под руководством Ю.А. Трегера разработан процесс получения винилхлорида из этана, который включает следующие стадии:

- оксихлорирование этана до винилхлорида и этилена;
- хлорирование этилена до дихлорэтана;
- пиролиз дихлорэтана;
- переработка хлорорганических продуктов с получением три- и перхлорэтилена.

Все стадии процесса, исключая оксихлорирование этана, аналогичны соответствующим стадиям сбалансированного процесса получения винилхлорида из этилена.

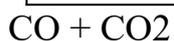
Окислительное хлорирование этана - гетерогенно-каталитический процесс, включающий ряд последовательно-параллельных реакций.

В зависимости от условий проведения реакции могут образовываться различные хлорпроизводные этана и этилена. Синтез винилхлорида протекает в интервале температуры 723-823 К. При более низких температурах (573-623 К) основными продуктами реакции являются этилхлорид и дихлорэтан, выход винилхлорида невелик.

Процесс окислительного хлорирования этана сопровождается образованием этилена и хлорэтиленов в результате сопряжения реакций заместительного и аддитивного хлорирования с реакциями дегидрирования и дегидрохлорирования хлоралканов. Различные пути образования винилхлорида и его дальнейших превращений можно описать следующей схемой:



		CO + CO <sub>2</sub>		
	C <sub>2</sub> H	C <sub>2</sub> H	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	т.д.
	5Cl	4Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>3</sub>	
	-HCl	-HCl	-HCl	
	C <sub>2</sub> H	C <sub>2</sub> H	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	т.д.
	4	3Cl	Cl <sub>2</sub>	



Винилхлорид образуется только в результате дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана. В процессе оксихлорирования этана происходит значительное образование оксидов углерода за счет окисления углеводородов и хлоруглеводородов. Блок-схема получения винилхлорида (ВХ) из этана представлена ниже (схема 5.1)

Оксихлорирование этана осуществляется в кипящем слое катализатора при температуре 820 К и давлении 0,2 МПа. В качестве катализатора используют силикагель, пропитанный хлоридами меди и калия.

Схема 5.1

Этан HCl

газ

ВХ

Оксихлор-Абсорбция хлор-Ректификация

ВХ-сырец

рование органических ВХ

этана продуктов

O<sub>2</sub> 35% Соляная к-та

ЭтиленHClВХ-сырец

газ

	Жидкофазное	Ректифи-		Пиролиз
Cl	ДХЭ-сырец		ДХЭ-рект.	
2	хлорирование	кация		ДХЭ
	этилена	ДХЭ		
		Хлорпроизводные C <sub>2</sub>		
Cl <sub>2</sub>	Перхлорирование	Сжиган	Соляная	Отгон лег-HCl
	кубовых	ие	к-та	
		отходов		ких фракций
				газ

Соляная к-та

Тетрахлорэтаны ПХЭ

**Гидрохлорирование ацетилена**

В основе метода получения винилхлорида гидрохлорированием ацетилена лежит каталитическая реакция, протекающая с большим выделением тепла:



Этот способ отличается простотой технологического оформления процесса, низкими капиталовложениями, высокой селективностью по винилхлориду, однако способ не нашел широкого промышленного применения в связи с высокой стоимостью ацетилена. Карбидный ацетилен может конкурировать с этиленом как сырье для производства винилхлорида, если его стоимость не превышает стоимости этилена более на 40%.

Гидрохлорирование ацетилена проводят обычно в присутствии хлорида ртути, нанесенного в количестве 10-15% на активированный уголь, в стационарном слое катализатора при 425-535 К и давлении 0,2-1,5 МПа. Степень превращения ацетилена составляет 98,5% с селективностью по винилхлориду 98%.

Хотя многие каталитические системы проявляют высокую активность, в настоящее время в промышленности применяется только катализатор на основе  $\text{HgCl}_2$  (сулема), несмотря на его высокую токсичность. Для повышения удерживающей способности активированного угля по отношению к хлориду ртути вводятся добавки аминов.

Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рис. 5.5.

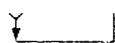


Рис.

5.5.

### **Принципиальная технологическая схема получения винилхлорида гидрохлорированием ацетилена**

1 – фильтр; 2, 3 – смесители; 4 – реактор; 5 – теплообменник; 6 – адсорбер; 7 – теплообменник; 8 – компрессор; 9, 10 – ректификационные колонны;

11 – колонна щелочной осушки и нейтрализации.

Потоки: I – ацетилен; II – хлорид водорода; III – NaOH; IV – вода; V – винилхлорид; VI – сточные воды; VII – отходы на сжигание

Ацетилен после компримирования, осушки и очистки проходит через фильтр 1 и под давлением до 70 кПа поступает на смешение с хлоридом водорода в аппараты 2 и 3. Полученная смесь газов с температурой до 308 К поступает в реактор гидрохлорирования 4. Трубки реактора заполнены катализатором - сулема на носителе. Тепло реакции снимается водой или диэтиленгликолем, циркулирующим в межтрубном пространстве с последующим охлаждением в теплообменнике 5. Выходящий из реактора газ подается в адсорбер 6 для очистки от соединений ртути и после охлаждения в теплообменнике 7 компрессором 8 подается на ректификацию в колонны 9 и 10. Винилхлорид поступает затем в колонну щелочной осушки и нейтрализации 11.

В НИИ "Синтез" разработан промышленный процесс гидрохлорирования ацетилена в "кипящем слое" катализатора. Технологическая схема состоит из следующих стадий:

- гидрохлорирование ацетилена;
- очистка и осушка реакционного газа;
- абсорбция винилхлорида из реакционного газа;
- гидрохлорирование абгазного ацетилена;
- ректификация винилхлорида

**Вопросы и задания:**

1. Приведите основные технологические свойства винилхлорида.
2. Укажите способы получения винилхлорида.
3. Каковы требования проведения процесса получения винилхлорида из ацетилена?
4. В чем заключается каталитическое действие катализаторов?
5. Каковы недостатки процесса производства винилхлорида из ацетилена?
6. Приведите основные реакции получения винилхлорида из этилена.
7. Какие стадии процесса получения винилхлорида из этилена можно совместить и проводить в одном реакторе?

### ТЕМА 3. ПРОИЗВОДСТВО ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ.

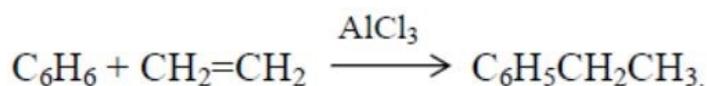
#### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 12. ПРОИЗВОДСТВО СТИРОЛА.

**Цель занятия:** закрепить и расширить знания о производстве стирола.

##### Теоретическая часть

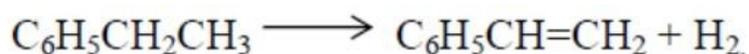
Промышленное производство стирола в США и Германии в 30-х годах XX столетия заключалось в дегидрировании этилбензола. Этот метод не устарел и до настоящего времени.

**Получение стирола из этилбензола.** Этилбензол содержится в C<sub>8</sub>-фракции ароматических углеводородов – продуктов каталитического риформинга, откуда и может быть выделен ректификацией. Однако это дорогой способ. На практике этилбензол получают путем алкилирования бензола этиленом в жидкой фазе в присутствии хлорида алюминия в качестве катализатора по классической экзотермической реакции:



Этой реакции благоприятствуют повышение давления и понижение температуры. Ее проводят в мягких условиях при ~ 358 К и 0,1 МПа. Выход этилбензола превышает 90%. В качестве побочных продуктов образуются полиэтилированные бензолы, часть которых возвращают в реактор для увеличения выхода этилбензола.

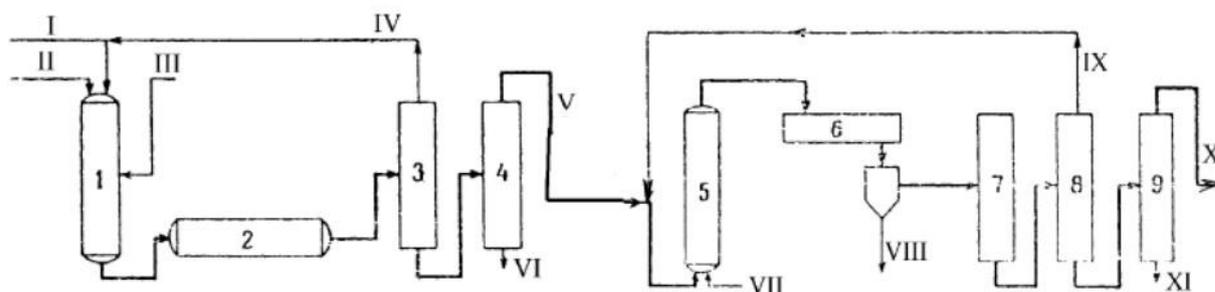
Реакция дегидрирования этилбензола по своей природе является эндотермической; ее обычно проводят при высоких температурах (~873 К) и низких парциальных давлениях этилбензола, т.е. при условиях, которые термодинамически способствуют образованию стирола:



Из нескольких возможных методов уменьшения парциального давления этилбензола на практике, как правило, применяют разбавление водяным паром. В процессах получения стирола, разработанных в различных странах, используются оксидные катализаторы различного состава. В качестве катализатора в процессе, разработанном в Германии, применяют оксид цинка,

активированный калием. В процессе, разработанном в США, используют оксид магния, промотированный щелочью и оксидами железа. Промышленный катализатор фирмы "Шелл" имеет следующий состав:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 75-80%,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 15-20%,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 2-3%,  $\text{SiO}_2$  – 0,1-0,5%.

Принципиальная технологическая схема получения стирола представлена на рис. 6.1.



**Рис. 6.1. Принципиальная технологическая схема получения стирола**

1 - реактор для алкилирования бензола; 2 - нейтрализатор; 3, 4 - ректификационные колонны; 5 - аппарат для дегидрирования этилбензола; 6 - конденсатор; 7-9 - ректификационные колонны.

Потоки: I - бензол; II - этилен; III -  $\text{AlCl}_3$ ; IV - непрореагировавший бензол; V - этил-бензол; VI - полиэтилированные бензолы; VII - пар; VIII - вода; IX - смесь бензола и толуола; X - стирол; XI - остаток

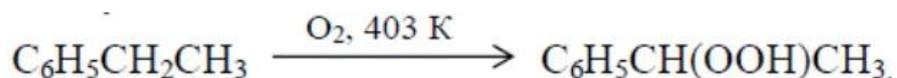
Дегидрирование этилбензола проводят в реакторе адиабатического типа. Пар проходит через слой катализатора снизу вверх. Необходимое тепло частично подводится за счет теплообмена между выходящими из реактора и поступающими в него парами, а частично – с помощью перегревателей. Продукты, выходящие из реактора охлаждаются, при этом конденсируются пары воды и органических веществ. Отходящие газы содержат водород, оксид углерода, диоксид углерода (за счет взаимодействия пара с коксом, образовавшимся в результате пиролиза), метан и этан (за счет вторичных реакций пиролиза). После отделения воды жидкие углеводороды направляют в ряд непрерывно действующих перегонных аппаратов.

Типичный состав жидкого конденсата (в % (мас.)) приведен ниже.

Стирол.....	37,0	Бензол .....	0,6
Этилбензол ..	61,1	Смолы .....	0,2
Толуол .....	1,1		

**Совместное производство стирола и пропиленоксида.** Этот процесс включает три основные стадии.

Первая из них состоит в синтезе гидропероксида этилбензола окислением этилбензола воздухом:



В качестве побочных продуктов на этой стадии образуются ацетофенон и фенилметилкарбинол. Окисление ведут до накопления в реакционной смеси ~ 10% гидропероксида.

Вторая стадия – жидкофазное эпоксидирование пропилена в присутствии гомогенного или гетерогенного катализатора с образованием фенилметилкарбинола:



Жидкофазный процесс проводят при 353-403 К и давлении 1,6-6,5 МПа, в качестве катализатора используют нафтенат молибдена. Степень превращения гидропероксида этилбензола достигает 90%.

На третьей стадии осуществляют дегидратацию фенилметилкарбинола в стирол:

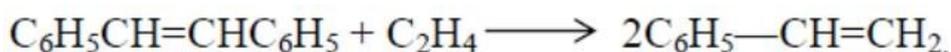


**Получение стирола метатезисом этилена со стильбеном.** Процесс проводят в две стадии.

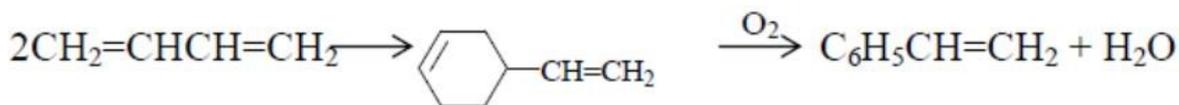
На первой стадии получают стильбен окислением толуола в присутствии  $\text{PbO}_2$  или  $\text{V}_2\text{O}_5$  при температуре ~ 873 К:



На второй стадии осуществляют собственно метатезис этилена со стильбеном в присутствии  $\text{WO}_3$  при температуре 723 К:



**Получение стирола каталитической циклодимеризацией бутадиена.** Стирол можно получать каталитической циклодимеризацией бутадиена с последующим дегидрированием образующегося 4-винилциклогексена:



Термическую циклодимеризацию проводят в присутствии ингибиторов полимеризации. При 553 К и времени контакта 1 ч выход целевого продукта достигает 98% в пересчете на исходный бутадиен. Каталитическую циклодимеризацию бутадиена осуществляют в присутствии карбониллов железа.

Однако в настоящее время производство стирола из бутадиена экономически менее выгодно, чем из бензола.

### Вопросы и задания:

1. Расскажите об основных технологических свойствах стирола и его применение.
2. Какие виды сырья используются для получения стирола?
3. На каких катализаторах происходит процесс дегидрирования этилбензола до стирола?
4. Как можно увеличить степень превращения этилбензола до стирола?
5. Какие побочные продукты образуются при дегидрировании этилбензола?
6. Какие подсистемы включает технологическая схема дегидрирования этилбензола?
7. Как происходит разделение продуктов дегидрирования этилбензола?
8. Какие азеотропные смеси образуют продукты дегидрирования этилбензола?

## ТЕМА 3. ПРОИЗВОДСТВО ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ.

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 13. ПРОИЗВОДСТВО ФЕНОЛА

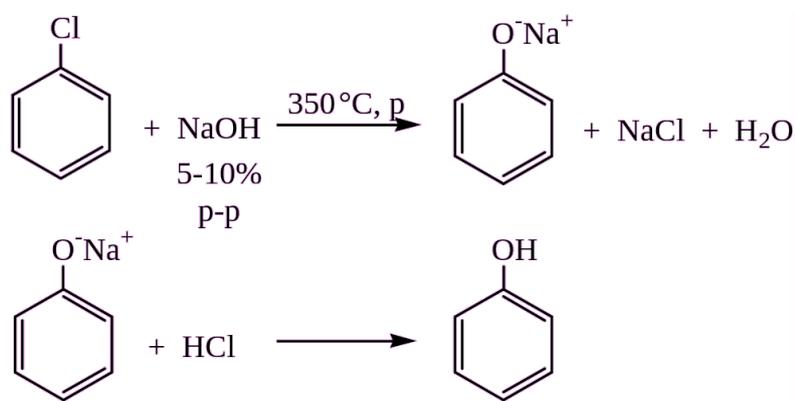
**Цель занятия:** закрепить и расширить знания о производстве фенола

## Теоретическая часть

### Способы получения фенолов

**1. Коксование каменного угля.** Основная цель этого процесса состоит в производстве металлургического кокса. Побочно образуются жидкие продукты коксования и газ. Перегонкой жидких продуктов коксования наряду с бензолом, толуолом и нафталином получают фенол, тиофен, пиридин и их гомологи, а также более сложные аналоги с конденсированными ядрами. Доля каменноугольного фенола по сравнению с получаемым кумольным методом незначительна.

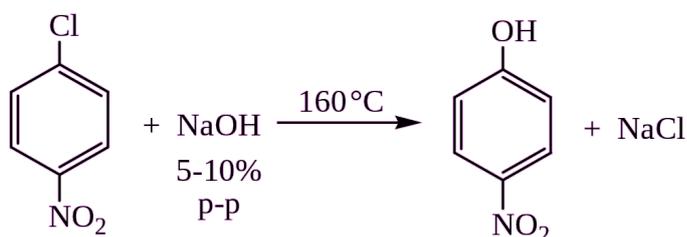
### 2. Замещение галогена в ароматических соединениях.



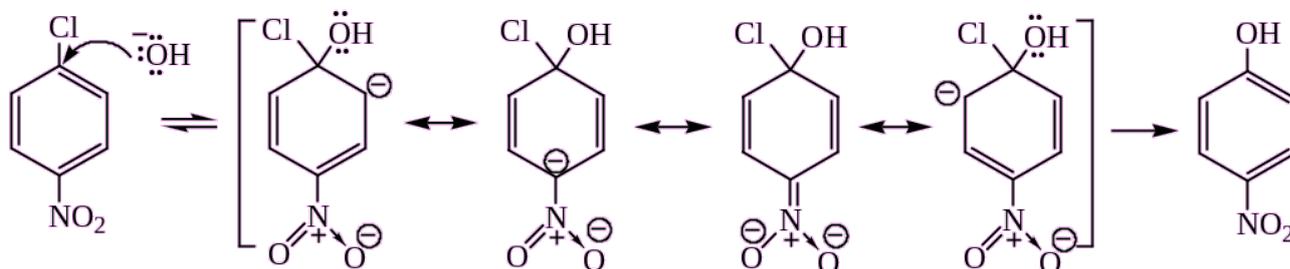
Замещение галогена на гидроксильную группу протекает в жестких условиях и известно как «Дау»-процесс (1928 г.)

Раньше этим способом получали фенол (из хлорбензола), но теперь его значение снизилось в связи с разработкой более экономичных способов, не связанных с затратами хлора и щелочи и образованием большого количества сточных вод.

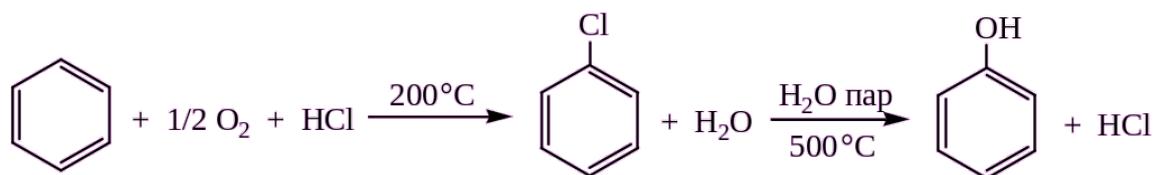
В активированных галогенаренах (содержащих наряду с галогеном нитрогруппу в *o*- и *n*-положениях) замещение галогена протекает в более мягких условиях:



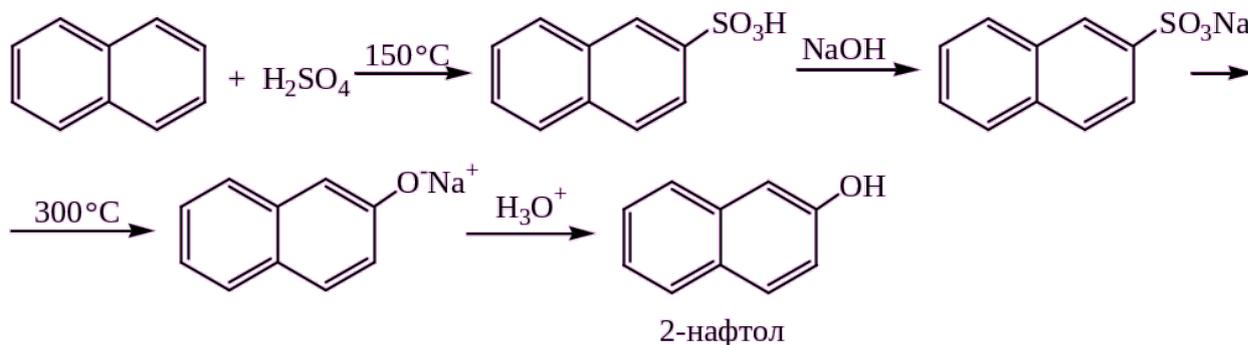
Это можно объяснить электроноакцепторным влиянием нитрогруппы, которая оттягивает на себя электронную плотность бензольного кольца и таким образом участвует в стабилизации  $\sigma$ -комплекса:



**3. Способ Рашига.** Это видоизмененный хлорный метод: бензол подвергается окислительному хлорированию действием хлористого водорода и воздуха, и затем, не выделяя образовавшийся хлорбензол, гидролизуют его водяным паром в присутствии солей меди. В результате хлор вообще не расходуется, а суммарный процесс сводится к окислению бензола в фенол:



**4. Сульфонатный способ.** Фенолы можно получить с хорошим выходом при сплавлении ароматических сульфокислот  $\text{Ar-SO}_3\text{H}$  со смесью гидроксидов натрия и калия (реакция *щелочного плавления*) при  $300^\circ\text{C}$  с последующей нейтрализацией образующегося алкоголята путем добавления кислоты:

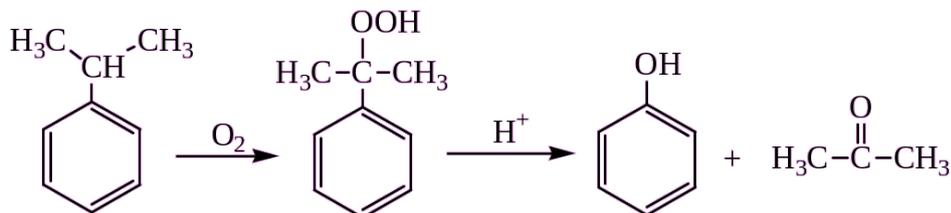


Метод эксплуатируется в промышленности до сих пор (для получения фенола) и используется в лабораторной практике.

**5. Кумольный метод.** Первое крупное производство фенола кумольным методом было осуществлено в 1949 г. в Советском Союзе. Метод был

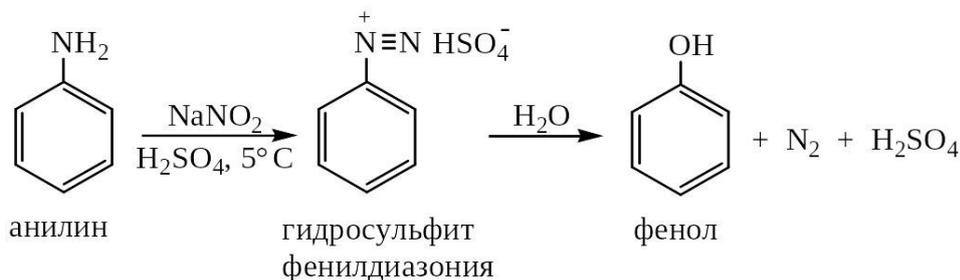
разработан Р.Ю. Удрисом, Б.Д. Круталовым и др.; в настоящее время это основной метод получения фенола и ацетона.

Метод включает две стадии: окисление изопропилбензола (кумола) кислородом воздуха до гидропероксида и его кислотное разложение:



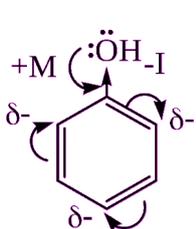
Преимуществом данного метода является отсутствие побочных продуктов и высокая потребность в конечных продуктах – феноле и ацетоне.

**6. Из солей диазония.** Метод заключается в нагревании солей диазония в разбавленной серной кислоте, что приводит к гидролизу – замене диазогруппы на гидроксигруппу. Синтез весьма удобен для получения гидроксиаренов в лабораторных условиях:



### Строение фенолов

Строение и распределение электронной плотности в молекуле фенола можно изобразить следующей схемой:



Дипольный момент фенола составляет 1.55 Д и направлен в сторону бензольного кольца. Гидроксильная группа по отношению к бензольному кольцу проявляет -I эффект и +M эффект. Так как мезомерный эффект гидроксигруппы преобладает над индукционным, сопряжение неподеленных

электронных пар атома кислорода с  $\pi$ -орбиталями бензольного кольца оказывает электронодонорное влияние на ароматическую систему, что повышает ее реакционную способность в реакциях электрофильного замещения.

### **Вопросы и задания:**

1. Приведите основные технологические свойства фенола и его применение.
2. Какие методы производства фенола имеют промышленное значение?
3. Почему кумольный метод производства фенола является наиболее экономичным?
4. Каковы основные стадии процесса производства фенола и ацетона по кумольному методу?
5. Какой катализатор используется для алкилирования бензола пропиленом в кумольном методе производства фенола?
6. Что представляет собой алкилатор?
7. Как протекает процесс окисления изопропилбензола?
8. Как происходит разложение гидропероксида изопропилбензола?
9. По какому механизму протекает окисление изопропилбензола и разложение его гидропероксида?

## **ТЕМА 4. ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.**

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 14. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ. ПРОИЗВОДСТВО ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС.**

**Цель занятия:** закрепить и расширить знания об общих сведениях из химии полимеров. Изучить производство пластических масс.

#### **Теоретическая часть**

К пластмассам относят обширную группу материалов, главной составной частью которых являются природные или синтетические ВМС, способные при повышенной температуре и давлению переходить в пластическое состояние, формоваться под воздействием внешних сил и затем после охлаждения или отверждения устойчиво сохранять природную форму.

ВМС – важнейшая составная часть, скрепляющая все компоненты в одно монолитное целое и придающее композиции пластичность, способность формоваться, а также электроизоляционные, антикоррозионные и другие важнейшие свойства. Для этого используются, кроме синтетических полимеров, эфиры целлюлозы, белковые вещества, асфальты и пеки.

По составу пластмассы можно разделить на ненаполненные, представляющие собой чистые или с очень незначительными добавками полимеры, и наполненные пластики – смеси, содержащие наполнители, пластификаторы, красители, стабилизаторы, отвердители и другие добавки, равномерно распределенные в связующем – смоле.

Наполнители – твердые вещества, которые вводятся для придания или усиления пластической массе определенных физических свойств: прочности, теплостойкости, а также снижении усадки во время отверждения. Одновременно наполнитель увеличивает негорючесть изделий, часто водостойкость. В качестве наполнителей применяются органические и минеральные соединения. Они могут быть в виде порошков (древесная, слюдяная и кварцевая мука, сажа графит и т.д.), волокнистых материалов (хлопок, асбестовое волокно и т.д.) и в виде полотна (бумага, слюда и т.д.)

Пластификаторы – малолетучие, большей частью жидкие вещества, повышающие пластичность композиции при повышенной температуре и придающие отформованному изделию морозостойкость, большую эластичность и упругость. Наиболее распространенными пластификаторами являются касторовое масло, дибутилфталат, и другие сравнительно доступные органические соединения.

Красители применяются для придания изделию желаемой окраски. Они должны не только хорошо совмещаться с пластмассой, но и выдерживать без изменений свойств воздействие температуры, воды и, следовательно, сохранять свой цвет не только в процессе формования, но и в условиях последующей эксплуатации полученного изделия.

Отвердители, например, гексаметилентетрамин (уротропин) и другие, вызывают переход некоторых пластмасс в неплавкое состояние вследствие образования полимеров трехмерной структуры.

В пластмассы часто вводятся и другие добавки в небольших количествах: ускорители, обеспечивающие отверждение с нужной скоростью; стабилизаторы, способствующие длительному сохранению пластмассой своих первоначальных свойств; смазки, облегчающие прессование и пр.

Пластмассы используются как конструкционные материалы при изготовлении разнообразных узлов и деталей машин, аппаратов, приборов и других технических устройств, которые предназначены для работы в условиях продолжительного коррозионного воздействия. Большинство пластмасс легче металлов в 4-6 раз. Стойкие к морской воде пено-и поропласты даже при продолжительном пребывании в воде практически сохраняют свою грузоподъемность. Ценным свойством пластмасс является их значительная механическая прочность, не уступающая для некоторых видов даже черному металлу. Пластмассы отличаются высокими диэлектрическими свойствами и малой теплопроводностью, в 100-500 раз меньшей, чем у металлов. Многие пластмассы негорючи, некоторые из них обладают высокой оптической и радиопрозрачностью. Большим преимуществом пластмасс является их высокая стойкость к атмосферным воздействиям, устойчивость в различных агрессивных средах и способность к формованию в изделия сложной конфигурации наиболее производительными методами.

В то же время пластмассы обладают и рядом недостатков: более низкая по сравнению с металлами термостойкость (большинство пластмасс могут работать при температуре не выше  $150^{\circ}\text{C}$ ), пластмассы подвергаются старению, которое проявляется в процессах окисления, потемнения, снижения твердости и прочности.

1. Пластические массы, содержащие ВМС, получаемые цепной полимеризацией. В этот класс входят пластмассы на основе полимеров этилена

и его различных производных, полимеров винилового спирта и его производных и др.

2. Пластические массы на основе ВМС, получаемых поликонденсацией и ступенчатой полимеризацией: феноло-альдегидных смол (фенопласты), амидо- и amino-формальдегидных смол (аминопласты), кремнийорганических полимеров и др.

3. Пластические массы, содержащие природные химические модифицированные полимеры; простые и сложные эфиры целлюлозы и др.

4. Пластические массы на основе природных и нефтяных асфальтов, а также смол, получаемых деструкцией различных органических веществ.

Из полимеризационных смол наиболее широко применяются полиэтилен, полистирол, полимеры и сополимеры хлористого винила, полипропилен, поливинилацетат, полиизобутилен и др.

В качестве примера можно рассмотреть получение и свойства полиэтилена  $(-CH_2-CH_2)_n$ . Его получают из этилена тремя способами:

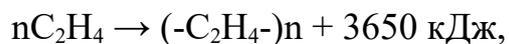
– полимеризацией под давлением 1000-2000 атм при  $T=180-200^{\circ}C$  с использованием в качестве инициатора небольших количеств кислорода (0.005-0.05%);

– полимеризацией при атмосферном или небольшом давлении (2-6 атм) и невысокой температуре ( $60-70^{\circ}C$ ) в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов в среде нефтяного углеводорода при полном отсутствии влаги и кислорода;

– полимеризацией при давлении 20-50 атм на окисных катализаторах и  $110-140^{\circ}C$ .

Полиэтилен, полученный последними двумя способами (полиэтилен низкого давления) имеет строго линейное строение, более высокий молекулярный вес до 70000 и температуру плавления на  $20^{\circ}C$  выше, чем полиэтилен высокого давления с разветвленной структурой.

Полимеризация этилена при высоком давлении представляет собой цепную реакцию, протекающую по радикальному механизму с выделением большого количества тепла



поэтому важен для нормального хода процесса систематический отвод тепла и строгое регулирование температуры. Скорость процесса полимеризации и выход полимера зависят от степени чистоты исходного газа, количества инициатора, температуры, давления. Полимеризация этилена под давлением осуществляется или в аппаратах трубчатого типа или в реакторах с мешалкой. Этилен с необходимым количеством кислорода сжимается в компрессоре до давления 1200-1500 атм и поступает в реактор, где при температуре 200<sup>0</sup>С идет процесс блочной полимеризации. Полученная смесь расплавленного полиэтилена и непрореагировавшего этилена поступает в газоотделитель, в котором после снижения давления происходит отделение полимера от газа. Полимер направляется на стабилизацию, окрашивание и грануляцию, а этилен идет на промывку. Степень конверсии исходного этилена в полимер за один проход составляет 10-20%. Суммарное превращение этилена в результате неоднократной циркуляции достигает 95-97%. Изделия из полиэтилена высокого давления во избежание деформации можно использовать только при температуре не выше 80<sup>0</sup>С. Такой полиэтилен обладает электроизоляционными свойствами, эластичностью и высокой химической стойкостью.

Ионная полимеризация этилена в присутствии гетерогенных комплексных катализаторов

Циглера (комплексы четыреххлористого титана и триэтилалюминия) осуществляется следующим образом: очищенный этилен подается в суспензию металлоорганического комплексного катализатора в низкокипящем бензине, непрореагировавший этилен отделяется от полимера и катализатора в системе сепараторов и после очистки возвращается в процесс, а полимер направляется на переработку. Процесс может быть периодическим и непрерывным.

Полиэтилен низкого давления имеет большую плотность и более высокую теплостойкость.

К поликонденсационным смолам относятся феноло-альдегидные, амино-формальдегидные, полиэфирные, эпоксидные и др. Часть из них термопластична, но большая часть термореактивна.

Изделия на основе этих смол после отверждения могут эксплуатироваться длительное время в более широком интервале температур и при повышении температуры они меньше меняют свои физико-химические свойства, чем изделия из большинства полимеризационных смол.

*Феноло-формальдегидные смолы* получают в результате реакции поликонденсации фенолов или родственных соединений: крезола, ксилолов с альдегидами (формальдегид, ацетальдегид, фурфурол и т.д.) в присутствии катализаторов (кислых или щелочных). В ходе реакции получают промежуточные продукты, способные к дальнейшему взаимодействию, с образованием более сложных продуктов конденсации. Это разнообразие объясняется тем, что в ядре фенола имеются три подвижных атома водорода, способных к реакции замещения.

В результате поликонденсации фенола с альдегидами получают смолы двух типов: термопластичные и термореактивные. Термопластичные смолы, известные под названием новолачных, образуются при избытке фенола в исходной смеси и применении кислых катализаторов.

Термореактивные феноло-формальдегидные смолы, называемые резольными получают при избытке формальдегида и в присутствии щелочного катализатора. Резольные смолы при нагревании переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. В зависимости от степени отверждения различают три состояния резольных смол: резол (или бакелит А)- смесь низкомолекулярных продуктов, плавящаяся при нагревании и растворимая в спирте или ацетоне, имеющая линейную структуру; резитол – вторая стадия, в которую переходит резол при нагревании или при длительном хранении; резит

получается в последней стадии поликонденсации при производстве готовых изделий. Резит характеризуется неплавкостью и нерастворимостью.

Наша промышленность выпускает новолачные и резольные смолы в сухом и жидком состоянии, а также в виде эмульсий и лаков. Технологический процесс состоит из основных операций: 1) подготовка сырья (плавка фенола, подготовка формалина); 2) дозировка и загрузка сырья в реактор; 3) конденсация (варка) смолы; 4) сушка и слив смолы; 5) охлаждение готовой смолы и ее дальнейшая переработка.

Переработка пластических масс может производиться самыми различными методами.

Формование изделий основано на пластичности этих материалов при повышении температуры. Основными факторами, влияющими на процесс формования, являются температура, время и давление. Изделия получают прессованием, литьем под давлением, штамповкой, склеиванием и свариванием отдельных частей. Выбор того или другого метода для получения изделий зависит от вида исходного материала и его типа, формы будущих изделий.

### **Вопросы и задания:**

1. Какие высокомолекулярные соединения называются линейными, разветвленными и сетчатыми?
2. Что называется, гомополимерами, сополимерами, блок-сополимерами и привитыми сополимерами?
3. Какие полимеры называются стереорегулярными (изотактическими и синдиотактическими) и атактическими?
4. Перечислите гомоцепные (карбоцепные), гетероцепные, элементоорганические и неорганические полимеры.
5. Чем отличаются кристаллические полимеры от аморфных?
6. Чем отличаются физические состояния высокомолекулярных соединений?
7. Изобразите и охарактеризуйте термомеханическую кривую полимеров.
8. Назовите основные методы синтеза высокомолекулярных соединений.
9. В чем заключается сущность радикальной, ионной и координационно-ионной полимеризации?

10. Дайте характеристику основных элементарных актов процесса полимеризации.
11. В чем сущность полимеризации в массе? Укажите ее преимущества и недостатки.
12. Дайте характеристику полимеризации в растворе. Назовите ее достоинства и недостатки.
13. Сравните эмульсионную и суспензионную полимеризации.
14. Объясните разновидности поликонденсации: линейной, трехмерной, гомополиконденсации, сополиконденсации, полициклоконденсации.
15. Чем отличаются равновесная поликонденсация от неравновесной, обратимая – от необратимой?
16. Назовите кинетические и другие характеристики обратимой и необратимой поликонденсации.
17. В чем сущность поликонденсации в расплаве? Назовите ее преимущества и недостатки.
18. Дайте характеристику поликонденсации в растворе. Укажите ее достоинства и недостатки.
19. Что называется, межфазной поликонденсацией? Назовите ее достоинства и недостатки.
20. Что называется, пластическими массами?
21. Какую роль выполняют полимерные вещества в пластмассах?
22. Что входит в состав пластмасс?
23. Для чего вводят наполнители в пластические массы?
24. Что используют в качестве наполнителей?
25. Какую роль играют пластификаторы в пластмассах?
26. Для чего вводят стабилизаторы и отвердители в пластмассы?
27. Что называется, порофорами и какова их роль в пластмассах?
28. Для чего вводят в пластмассы, смазывающие вещества?
29. Чем отличаются гомогенные и гетерогенные пластики?
30. Чем характеризуются термопластичные полимеры?
31. Каковы свойства терморезистивных полимеров?
32. Назовите области применения пластмасс.
33. Каковы недостатки пластмасс?

## ТЕМА 4. ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 15. ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНА.

**Цель занятия:** закрепить и расширить знания о производстве полиэтилена

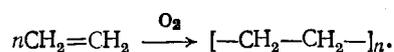
#### Теоретическая часть

**1 Полиэтилен: способы получения. Технологическая схема получения полиэтилена при высоком давлении, условия. Типы реакторов.**

Полиэтилен в промышленности производят тремя способами: при высоком давлении (полиэтилен низкой плотности), при среднем давлении и при низком давлении (полиэтилен высокой плотности).

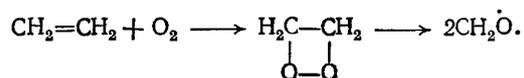
Полиэтилен низкой плотности (0,92—0,93 г/см<sup>3</sup>) получают полимеризацией этилена непрерывным методом при 150—250 МПа и 180—270°C. Инициаторами процесса являются кислород и органические пероксиды (пероксид лауроила или капроила, трет-бутилпероксид и др.).

В общем виде полимеризация этилена может быть представлена схемой:

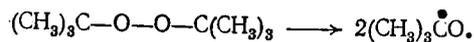


Процесс протекает по цепному механизму и состоит из трех основных стадий: образования свободных радикалов, роста цепи и обрыва цепи.

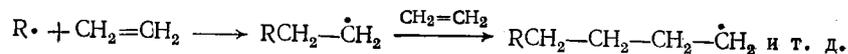
Свободные радикалы образуются за счет разложения инициаторов под действием температуры и высокого давления. При использовании кислорода он взаимодействует с этиленом и образует пероксидные соединения, которые разлагаются на свободные радикалы:



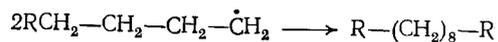
Концентрация кислорода при производстве полиэтилена составляет 0,002—0,006% (об.). При использовании пероксидных инициаторов свободные радикалы образуются за счет разрыва непрочных пероксидных связей O—O. Наиболее часто в качестве инициатора используют трет-бутилпероксид, который разлагается на радикалы:



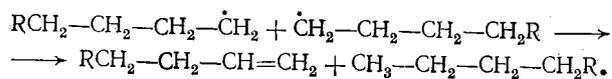
Образовавшиеся свободные радикалы реагируют с этиленом, и происходит рост цепи:



Обрыв цепи идет за счет рекомбинации (соединения двух радикалов)



или диспропорционирования



Процесс при высоком давлении имеет ряд особенностей, влияющих на свойства получаемого полиэтилена. Особенно существенное влияние оказывают примеси к этилену. Такие примеси, как ацетилен, бутадиен-1,3, сероводород и диоксид углерода, могут вызывать побочные реакции или обрыв цепи. Поэтому к чистоте этилена предъявляются жесткие требования: этилен должен иметь концентрацию не менее 99,90—9,99%.

Полимеризация этилена протекает с выделением большого количества тепла, которое необходимо отводить, так как иначе может произойти разложение этилена и даже взрыв.

Процесс проводят в реакторах двух типов: в трубчатых, змеевиковых аппаратах или в автоклавах с мешалками.

Змеевиковый реактор состоит из прямых толстостенных цельнотянутых труб, снабженных рубашками. Внутренний диаметр труб 36—50 мм, толщина стенки 17—20 мм. Реактор условно делится на три зоны. В первой зоне аппарата происходит подогрев этилена до 180°C, во второй—полимеризация этилена; за счет тепла реакции температура повышается до 240—270°C. Отвод тепла в реакторе производится перегретой водой с температурой 190—225°C, которая поступает в рубашку противотоком к этилену и потоку реакционной массы. В третьей зоне температура снижается до 250°C.

Реактор автоклавного типа представляет собой толстостенный цельнокованный цилиндрический аппарат (с внутренним диаметром 0,3—0,4 м и высотой 6 м), снабженный винтовой мешалкой.

Реактор змеевикового типа является аппаратом идеального вытеснения, он конструктивно проще автоклавного, но неравномерность распределения инициатора кислорода) и изменение температуры по длине реакционной зоны приводят к получению полиэтилена с широким интервалом молекулярной массы. В реакторе автоклавного типа за счет интенсивного перемешивания реакционной массы тепловой режим более благоприятен, часть выделяющегося тепла расходуется на нагревание этилена до нужной температуры. Благодаря малому перепаду температур в реакторе автоклавного типа получается более однородный по молекулярной массе полиэтилен.

Технологическая схема производства полиэтилена при высоком давлении в реакторе змеевикового типа представлена на рис. 1. Процесс состоит из следующих стадий: смешивание исходного этилена с инициатором и рециркулирующим этиленом, сжатие этилена, полимеризацию этилена, выделение полиэтилена, гранулирование и выгрузку полиэтилена.

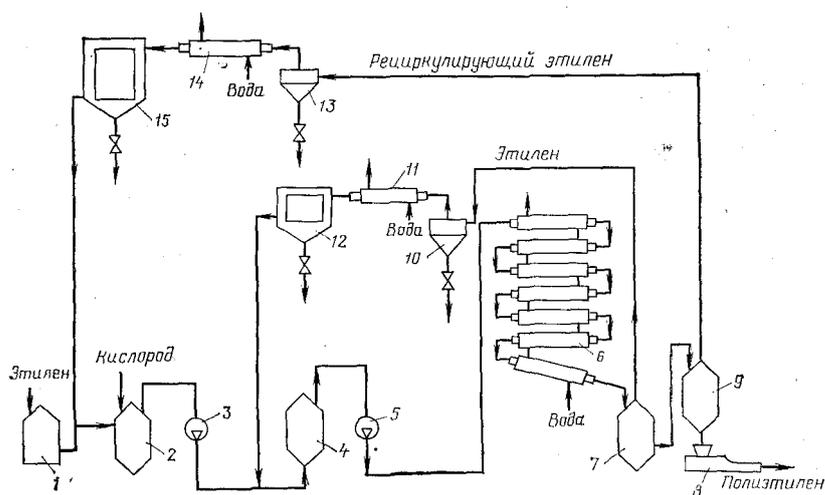


Рисунок 1. - Технологическая схема производства полиэтилена при высоком давлении в змеевиковом реакторе:

1 — газгольдер; 2, 4— смесители; 3, 5—компрессоры; 6— змеевиковый реактор;

7, 9 - сепараторы; 8— экструдер; 10, 13— циклоны; 11, 14— холодильники; 12, 15— фильтры

Исходный этилен из газгольдера 1 при 0,8—1,2 МПа поступает в смеситель 2. Сюда же подают инициатор (кислород) и рециркулирующий этилен при низком давлении. Далее смесь компрессором 3 первого каскада сжимают до 25 — 30 МПа. Сжатый этилен поступает в смеситель 4, где смешивается с рециркулирующим этиленом высокого давления. Из смесителя этилен компрессором 5 второго каскада сжимается до 150—250 МПа. После каждой ступени сжатия этилен проходит холодильники и сепараторы (для отделения смазки). Сжатый этилен при 70 °С поступает в реактор 6 змеевикового типа. В реакторе имеются три зоны: первая—зона нагревания этилена с 70 до 180 °С; вторая — зона дополнительного нагревания этилена и зона полимеризации (при этом температура повышается до 240—270 °С) и третья — зона охлаждения. Избыточное тепло отводят перегретой до 220—225°С водой, периодически понижая давление в реакторе. В реакционную зону для повышения степени конверсии дополнительно вводят сжатый этилен. На выходе из реактора смесь дросселируют до 25 МПа и подают в сепаратор 7 высокого давления. Там происходит разделение этилена и полиэтилена при температуре не ниже 220°С. Около 95% образовавшегося полиэтилена собирается в нижней части аппарата, а остальные 5% уносятся из верхней части сепаратора вместе с этиленом. Непрореагировавший этилен через циклон 10, холодильник 11 и фильтр 12 поступает в смеситель высокого давления 4. Жидкий полиэтилен с растворенным в нем этиленом подается в сепаратор 9 низкого давления. Давление снижают до 0,15—0,60 МПа. При этом непрореагировавший этилен выделяется из расплава полиэтилена. Этилен через циклон 13, холодильник 14 и фильтр 15 поступает в смеситель низкого давления 2. Расплав полиэтилена из аппарата 9 при 180—190°С поступает на грануляцию в экструдер 8. Там полиэтилен продавливают через фильтры и режут вращающимся ножом на гранулы размером 2,0—3,5 мм. Чтобы предотвратить слипание гранул, их

охлаждают водой. Затем гранулы промывают водой на вибросите и подсушивают теплым воздухом. Высушенные гранулы упаковывают в мешки.

### **Вопросы и задания:**

1. Назовите физические и химические свойства полиэтилена.
2. В чем отличие свойств полиэтилена высокого давления от полиэтилена низкого давления?
3. Назовите основные стадии процесса радикальной полимеризации полиэтилена высокого давления.
4. Как выражается скорость инициирования при использовании в качестве инициатора кислорода?
5. Как влияют давление и температура на процесс полимеризации этилена?
6. В чем проявляется влияние инициатора на полимеризацию этилена?
7. Чем отличаются процессы полимеризации в трубчатом реакторе и автоклаве?
8. Назовите основные стадии процесса производства полиэтилена высокого давления в трубчатом реакторе.
9. Укажите режим полимеризации этилена в трубчатом реакторе.
10. Какой катализаторный комплекс применяют при производстве полиэтилена низкого давления?
11. Опишите режим процесса производства полиэтилена низкого давления.
12. Каковы недостатки метода ионной полимеризации при производстве полиэтилена низкого давления?
13. Каким методом перерабатывают полиэтилен?
14. Укажите область применения полиэтилена.

## **ТЕМА 4. ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.**

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 16. ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА.**

**Цель занятия:** закрепить и расширить знания о производстве поливинилхлорида.

#### **Теоретическая часть**

К пластическим массам на основе полимеров хлорированных непредельных углеводородов (в основном этилена) относятся полимеры и сополимеры винилхлорида и винилиденхлорида, пластифицированный поливинилхлорид, пенополивинилхлорид.

Поливинилхлорид (ПВХ)  $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$  является вторым (после ПЭ) наиболее крупнотоннажным представителем пластмасс.

ПВХ синтезируют в эмульсии, в суспензии и в массе. Метод получения ПВХ влияет на его свойства (молекулярную массу, размер частиц), относительную стоимость и возможность получения сополимеров. Получили распространение сополимеры винилхлорида с винилацетатом, метилметакрилатом, акрилонитрилом, винилиденхлоридом.

### **Производство поливинилхлорида в массе.**

Основным сырьем для производства ПВХ служит винилхлорид (ВХ)  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ . ВХ – бесцветный газ с приятным эфирным запахом,  $T_{\text{кип}} -13,9^\circ\text{C}$  и плотностью  $970 \text{ кг/м}^3$  (при  $-15^\circ\text{C}$ ). ВХ растворяется в ацетоне, этиловом спирте, ароматических и алифатических углеводородах, но в воде нерастворим.

Особенности полимеризации ВХ: в отсутствие кислорода и инициаторов термическая полимеризация мономера не происходит, но в присутствии кислорода полимер после некоторого индукционного периода образуется довольно быстро. Полимеризация ВХ в присутствии инициаторов протекает гораздо быстрее в атмосфере азота, чем воздуха. Реакция полимеризации очень чувствительна к наличию примесей, которые сильно замедляют скорость процесса, а некоторые прекращают его.

При полимеризации ВХ в массе реакцию проводят в жидком мономере, в котором предварительно растворен инициатор. Она приводит к образованию порошка полимера, нерастворимого в мономере. Процесс осуществляется периодическим или непрерывным методом как при пониженных ( $-10 \div -20^\circ\text{C}$ ), так и при обычных температурах ( $40 \div 70^\circ\text{C}$ ). Технологический процесс включает следующие стадии: предварительная полимеризация ВХ,

окончательная полимеризация ВХ, выделение порошка полимера, промывка, сушка, просеивание и упаковка порошка (рис. 8.1).

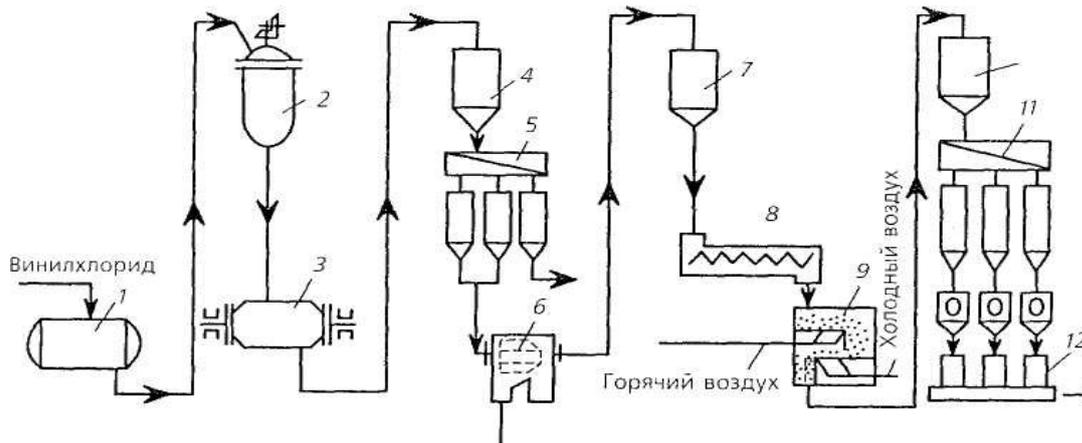
Из сборника 1 в автоклав 2 загружают ВХ и инициатор (динитрил азобисизомаасляной кислоты), а в рубашку автоклава подают воду температурой 60-65°C. Давление в автоклаве повышается до 0,9-1,0 МПа. При непрерывном перемешивании турбинной мешалкой в течение 0,25-1 ч происходит предварительная полимеризация ВХ (на 10%), приводящая к образованию суспензии ПВХ в жидком ВХ. Контроль полимеризации осуществляют по давлению в автоклаве и температуре воды, циркулирующей в рубашке.

Суспензию сливают в горизонтальный автоклав 3, снабженный рубашкой для обогрева и ленточно-спиральной мешалкой для перемешивания реакционной смеси, добавляют регулятор молекулярной массы (циклопентен, тетрагидрофуран) и низкотемпературный инициатор (пероксид водорода – аскорбиновая кислота – сульфат железа) и реакцию в течение 7,5-9,5 ч доводят до 60-85%-ной конверсии ВХ при температуре от -10 до -20°C. Непрореагировавший ВХ из автоклава после фильтрования, охлаждения и конденсации возвращается в сборник 1, а порошок полимера поступает в бункер 4 далее на вибросито 5, где отбирается фракция с размером частиц не более 1 мм. Порошок полимера промывают горячей водой на центрифуге 6, подают в бункер 7, а затем с помощью транспортера 8 загружают в сушилку 9. После сушки горячим воздухом порошок собирают в бункер 10, просеивают на вибросите 11 и упаковывают в тару 12. Крупную фракцию ПВХ измельчают и перерабатывают отдельно.

Процесс предварительной и окончательной полимеризации ВХ проводят в автоклавах, из которых тщательно удаляют кислород воздуха путем продувки ВХ.

Получаемый ПВХ отличается высокой полидисперсностью и широким молекулярно-массовым распределением.

Достоинства полимеризации в массе: высокая чистота полимера, его повышенные электроизоляционные свойства, прозрачность изделий.



10



На очистку

**Рис.8.1. Схема производства поливинилхлорида в массе:** 1 — сборник; 2 — автоклав; 3 — горизонтальный автоклав; 4, 7, 10 — бункеры; 5, 11 — вибросита; 6 — центрифуга; 8 — транспортер; 9 — сушилка; 12 — тара для порошка поливинилхлорида

### Производство поливинилхлорида в суспензии

Большая часть ПВХ производится суспензионным методом, обеспечивающим высокое качество полимера (со сравнительно узким молекулярно-массовым распределением) и хорошее регулирование температурного режима процесса. Отвод теплоты реакции (осуществляется через дисперсионную среду (водную фазу), в которой диспергируют жидкий ВХ в присутствии гидрофильных защитных коллоидов (стабилизаторов суспензии)).

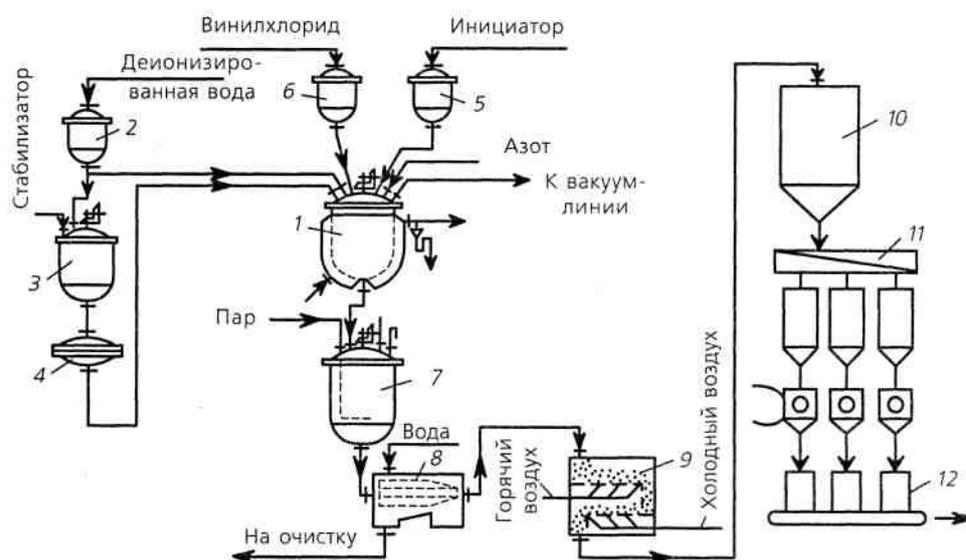
Винилхлорид в водной фазе находится в виде отдельных капель, в которых и происходит его полимеризация. Сначала в каждой капле возникают первичные частицы, набухшие в мономере, которые по мере увеличения их числа агрегируются (слипаются). Такая картина наблюдается при конверсии ВХ до 20-30%. По мере дальнейшего расходования мономера и завершения полимеризации образующиеся частицы начинают уплотняться с образованием пористых микроблоков, в конечном итоге превращающихся в монолитные твердые микроблоки.

Суспензионный ПВХ получают по полунепрерывной схеме: стадия полимеризации – периодический процесс, а последующие операции проводятся непрерывно. В качестве инициаторов применяют растворимые в мономере динитрил азобисизомаляной кислоты, пероксид лаурилы, пероксидкарбонаты и др. Некоторые пероксидкарбонаты ускоряют процесс полимеризации ВХ в 2-3 раза. Наиболее эффективны смеси инициаторов. Стабилизаторами служат метилцеллюлоза, сополимеры винилового спирта с винилацетатом и др. Для обеспечения постоянного значения рН при полимеризации ВХ в систему вводят буферные добавки (водорастворимые карбонаты или фосфаты).

Температура реакции определяет молекулярную массу ПВХ, степень разветвленности макромолекул и термостабильность полимера. В определенной степени на свойства продукта влияют также рецептуры загрузки (массовые соотношения воды и мономера), степень конверсии и другие факторы.

Размеры частиц порошка полимера (до 600 мкм, обычно 75-150 мкм) зависят от типа применяемого стабилизатора, его количества и интенсивности перемешивания.

Технологический процесс производства ПВХ в суспензии состоит из следующих стадий: полимеризация ВХ, охлаждение и отжим суспензии, сушка порошка полимера (рис. 8.2).



**Рис. 8.2. Схема производства поливинилхлорида и суспензии: 1 — реактор; 2 — емкость деионизированной воды; 3 — емкость раствора стабилизатора; 4 — фильтр; 5 — весовой мерник раствора инициатора; 6 — сборник поливинилхлорида; 7 — сборник-усреднитель; 8 — центрифуга; 9 — сушилка; 10 — бункер; 11 — узел рассева порошка; 12 — тара для порошка поливинилхлорида**

В работающий под давлением реактор 1 объемом 20-40 м<sup>3</sup>, оснащенный мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения реакционной смеси, подают определенные количества деионизированной воды из емкости 2, раствора стабилизатора из емкости 3 (через фильтр 4) и раствора инициатора в мономере из мерника 5. Затем реактор продувают азотом и при перемешивании загружают жидкий ВХ из сборника 6. После загрузки компонентов в реактор в рубашку реактора подают горячую воду для нагрева реакционной смеси до 40°С. Продолжительность полимеризации при 42-88°С и давлении 0,5-1,4 МПа составляет 20-30 ч, конверсия мономера 80-90%. Окончанием процесса считают понижение давления в реакторе до 0,33-0,35 МПа. Вакуум необходим для удаления из аппарата непрореагировавшего ВХ, который затем собирается в газгольдере и направляется на ректификацию. После очистки он вновь используется для полимеризации.

Суспензию образовавшегося полимера передают в сборник-усреднитель 7, в котором ее смешивают с другими партиями, охлаждают и сливают в центрифугу непрерывного действия 8 для отделения полимера от водной фазы и промывки его водой. Порошок с влажностью 25-35% подается в сушилку 9, где его сушат горячим воздухом при 80-120°С до содержания влаги 0,3-0,5 %. Затем порошок сжатым воздухом передают в бункер 10, а из него в узел рассева 11. Полученный порошок упаковывается, а непросеянная крупная фракция поступает на дополнительный размол.

### **Вопросы и задания:**

1. Назовите физические и химические свойства поливинилхлорида.

2. Объясните процесс радикальной полимеризации винилхлорида.
3. Какова роль регуляторов, вводимых в полимеризационную массу?
4. Как проявляется влияние кислорода в процессе полимеризации винилхлорида?
5. В чем заключается роль компонентов, вводимых в полимеризационную массу в производстве суспензионного поливинилхлорида?
6. Каковы основные стадии процесса получения суспензионного поливинилхлорида?
7. Чем отличается технологический полунепрерывный процесс получения суспензионного поливинилхлорида от периодического?
8. Каковы преимущества способа эмульсионной полимеризации?
9. Как проводят процесс эмульсионной полимеризации винилхлорида?
10. Каковы основные стадии технологического процесса получения эмульсионного поливинилхлорида по непрерывному способу?
11. Чем отличается эмульсионный поливинилхлорид от суспензионного?
12. Назовите области применения поливинилхлорида и его сополимеров.

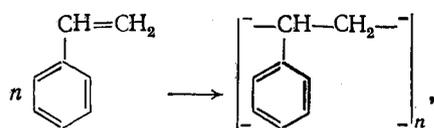
## ТЕМА 4. ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 17. ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИСТИРОЛА.

**Цель занятия:** закрепить и расширить знания о производстве полистирола

#### Теоретическая часть

Полистирол получают полимеризацией стирола:

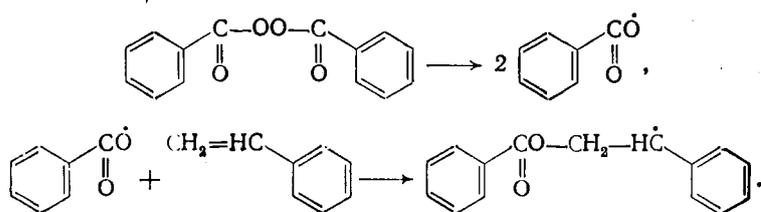


которая протекает по радикальному или ионному механизму. В промышленности полимеризацию стирола осуществляют блочным, суспензионным и эмульсионным методами. Наиболее высокие технико-экономические показатели имеет полистирол, полученный блочной полимеризацией по методу неполной конверсии стирола. Этот метод позволяет

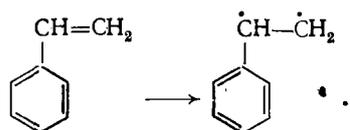
создать непрерывные и высокомеханизированные процессы. Все большее значение приобретает и суспензионная полимеризация стирола (периодический метод) в основном для получения различных малотоннажных марок полистирола. Эмульсионный метод полимеризации стирола используется в промышленности ограниченно.

Полимеризация стирола в блоке (в массе) протекает по радикальному механизму. Инициирование процесса может быть химическим или термическим.

При химически инициированной полимеризации стирола применяют инициаторы, растворимые в мономере (пероксид бензоила, динитрил азоизомасляной кислоты и др.). Инициирование полимеризации пероксидом бензоила протекает по схеме



При термическом инициировании полимеризация стирола протекает с образованием бирадикалов:



Скорость полимеризации зависит от температуры.

Технологический процесс непрерывного производства блочного полистирола с неполной конверсией стирола состоит из следующих основных стадий (рис. 1): предварительной полимеризации стирола, окончательной полимеризации, вакуум-экструзии, гранулирования, расфасовки и складирования.

Стирол из емкости 1 насосом 2 подают в напорный бак 4, откуда через фильтр 3 он непрерывно поступает в аппараты 6 и 8, где происходит предварительная полимеризация (форполимеризация). Форполимеризаторы

представляют собой аппараты емостного типа с рубашкой, змеевиком и мешалкой. В форполимеризаторе 6 полимеризацию проводят при 120°C и остаточном давлении 40 кПа до степени конверсии стирола 40%. В форполимеризаторе 8 полимеризацию ведут при 125°C и том же остаточном давлении до степени конверсии стирола 65—75%. Для предотвращения окислительных процессов процесс проводят в токе азота.

Форполимер направляют в полимеризационную колонну 9, в которой полимеризация проходит до степени конверсии стирола 95%. Полимеризационная колонна состоит из 6—8 царг и заканчивается коническим днищем. Каждая царга и днище имеют рубашки и змеевики. Для обогрева царг и днищ используют высококипящий органический теплоноситель, например смесь дифенила и дифенилоксида (дивинил). Полимеризационная колонна работает при атмосферном давлении и температуре 90°C в верхней части колонны и 230—250°C в нижней части колонны.

Форполимеризаторы и полимеризационная колонна снабжены обратными холодильниками для конденсации паров стирола в регулирования теплового режима. Расплав полистирола с содержанием остаточного мономера до 5% выгружают в вакуум-экструзер 11. Там стирол удаляют из расплава (до содержания 0,5%). Полистирол выдавливается в виде жгутов диаметром 3мм, которые охлаждаются в ванне 12. Жгуты поступают в гранулятор 13, где их режут на гранулы.

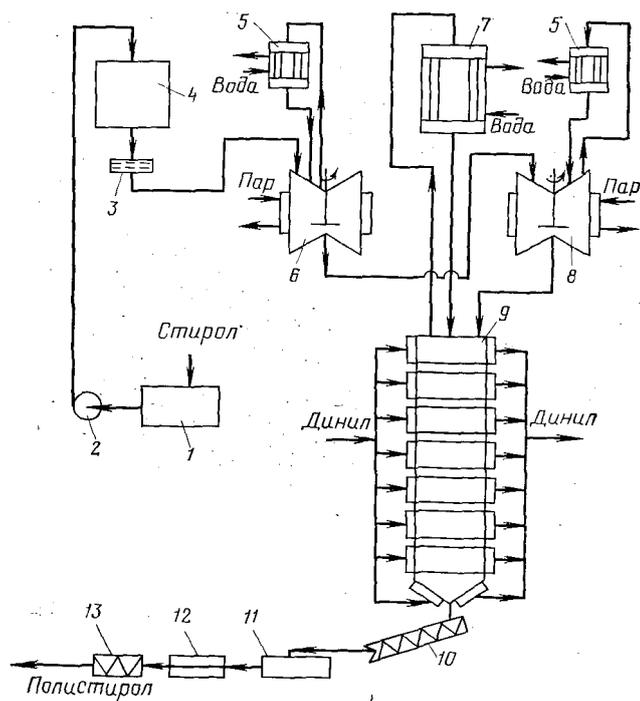


Рисунок 1. Технологическая схема процесса получения блочного полистирола:

1 — емкость; 2—насос; 3—фильтр; 4— напорный бак; 5, 7— холодильники; 6, 8— форполимеризаторы; 9 — полимеризационная колонна; 10— шнек-пресс; 11- вакуум-экструзер; 12 — охлаждающая ванна; 13 — гранулятор

### Вопросы и задания:

1. Назовите физические и химические свойства полистирола.
2. По каким механизмам может полимеризоваться стирол?
3. Какие стадии включает процесс производства блочного полистирола?
4. При каких параметрах протекает полимеризация в реакторе первой ступени процесса производства блочного полистирола?
5. Как изменяются параметры процесса полимеризации в реакторе второй ступени производства блочного полистирола?
6. В чем преимущества и недостатки процесса производства суспензионного полистирола?
7. Чем отличается процесс производства эмульсионного полистирола?
8. Почему используют деминерализованную воду в процессе производства эмульсионного полистирола?
9. Как меняется относительная молекулярная масса промышленных марок полистирола?

10. Каковы достоинства промышленных марок полистирола и где их применяют?
11. Каковы недостатки полистирола?
12. Как улучшают свойства полистирола?

#### **ТЕМА 4. ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.**

##### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 18. ПРОИЗВОДСТВО ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ.**

**Цель занятия:** закрепить и расширить знания о производстве фенолоформальдегидных смол

##### **Теоретическая часть**

Синтез высокомолекулярных соединений представляет собой процесс соединения многих молекул индивидуальных химических веществ (мономеров) нормальными химическими связями в единую макромолекулу полимера.

Реакция образования полимера, протекающая без выделения других химических соединений, называется реакцией полимеризации. Превращение мономеров в полимеры, сопровождающейся выделением побочных продуктов носит название поликонденсации.

Высокомолекулярные органические соединения, на основе которых изготавливают большинство пластмасс, также называют смолами.

К группе поликонденсационных смол относят полиэфирные, получаемые путем конденсации многоосновных кислот с многоатомными спиртами, фенолформальдегидные и другие.

На основе феноло-формальдегидных смол изготавливают пластические массы, называемые фенопластами.

Все пластические массы по составу делят на простые и сложные. Простые пластмассы состоят в основном из связующего, иногда с добавлением небольшого количества вспомогательных веществ (краситель, смазка и др.) Такие пластмассы носят название сложных и композиционных.

Пресс материалы называют композиции на основе высокополимерных продуктов (искусственных смол, эфиров целлюлозы, битумов) из которых различными методами формирования (прямое прессование, литье) изготавливают разнообразные изделия.

Пресс материалы, содержащие смолы, которые отверждаются в процессе прессования изделий, называют терморезактивными.

В результате отверждения связующего вещества изделие приобретает механическую прочность уже в пресс-форме при температуре прессования и теряет способность размягчаться при повторном нагревании: смола в отвержденном изделии неспособна плавиться и растворяться. Такой процесс отверждения необратим.

К терморезактивным относятся пресс материалы типа фенопластов, аминопластов содержащие главным образом поликонденсационные смолы.

Пресс материалы, называемые термопластичными или термопластами, содержат, связующие вещества не отверждающиеся в процессе прессования или литья изделий. В этом случае изделия приобретают механическую прочность только после некоторого охлаждения в пресс-форме.

Для изготовления фенопластов в качестве связующего применяют феноло-формальдегидные смолы, а также смолы, получаемые при частичной замене фенола другими веществами (анилин и др.) и частичной или полной замене формальдегида другими альдегидами (фурфурол и др.).

В зависимости от соотношения между фенолом и формальдегидом примененного катализатора (кислой, щелочной) и условий реакций смолообразования получают смолы двух типов - новолачные и резольные.

Новолачные смолы сохраняют способность, плавиться, и растворяться после многократного нагревания до температуры, принятой при прессовании изделий из фенопластов.

Быстрое отверждение новолачных смол происходит только в присутствии специальных отверждающих средств, главным образом уротропина

(гексаметилентетрамин). Для отверждения резольных смол не требуется добавления отверждающих средств.

В процессе отверждения резольных смол различают три стадии. В стадии А (резол) смола сохраняет способность плавиться и растворяться. В стадии В (резитол) смола уже практически не плавится, но еще способна набухать в соответствующих растворителях. В стадии С резит (смола) не плавка и даже не набухает в растворителях.

### 1. Рецептуры пресс материалов и химизм процесса

#### смола фенопласт фаолит резольный

Теоретические представления о механизме взаимодействия фенола с формальдегидом в присутствии катализаторов, о строении фенолоформальдегидных смол в процессах их отверждения недостаточно разработаны.

Основными компонентами общими для различных пресс материалов являются: смола, волокнистый наполнитель, отвердитель или ускоритель отверждения смолы, смазка, краситель и различные специальные добавки.

Смола является, основой пресс материала, т.е. связующим веществом, которое при соответствующей температуре и давлении пропитывает и соединяет частицы остальных компонентов с образованием однородной массы.

Свойствами смолы определяются основные свойства пресс материала. Например, на основе феноло-формальдегидной смолы полученной в присутствии катализатора едкого натра, невозможно получить пресс материал, который после прессования обладал бы высокой водостойкостью или высокими электроизоляционными свойствами.

Поэтому для придания пресс материалу определенных специфических свойств, прежде, всего, нужно правильно выбрать смолу (исходные вещества, катализатор, режим смолообразования).

При этом полимер становится твердым, нерастворимым и неплавким. Этот продукт конечной стадии поликонденсации называют резитом.

При промышленной переработке смолу на стадии образования резолы выливают в формы и в них отверждают. Отверждение нередко занимает несколько дней. Это необходимо для того, чтобы образующаяся при реакции вода испарялась медленно. Иначе смола получится непрозрачной и пузырчатой. Чтобы ускорить отверждение, можно довести поликонденсацию до образования резита, затем полученную смолу размолоть, поместить в формы под давлением 200-250 ат и подвергнуть отверждению при 160-170 50 °С.

Если мы будем проводить эту реакцию при рН выше 7, т.е. в щелочной среде, то она сильно замедлится на образовании резолы.

## 2. Новолачные смолы

В производстве главным образом применяются феноло-формальдегидные смолы обоих типов: новолачные и резольные.

При изготовлении феноло-формальдегидных смол применяют синтетический фенол, а также фенолы, получаемые из каменноугольной смолы (фенольная и феноло-крезольная фракции, трикрезол, ксиленолы). Помимо перечисленных фенолов применяют их смеси, а также смеси фенола с анилином (феноло-анилино-формальдегидная смола). Формальдегид иногда частично или полностью заменяют фурфуролом.

Для получения новолачных смол конденсацию, как правило, проводят в присутствии кислотных катализаторов при избытке фенола.

Технологический процесс получения твердой новолачной смолы, состоит из стадий конденсации и сушки проводимых, как правило, в одном аппарате.

В смесь фенола с формальдегидом вводят такое количество кислого катализатора, чтобы величина рН реакционной смеси составляла 1,6-2,3. Смесь при постоянном перемешивании нагревают до кипения в течение 40-60 минут при атмосферном давлении (реже в вакууме) с включенным обратным холодильником. Через 20 минут после начала кипения в аппарат вводят дополнительную порцию катализатора (0,056 вес). Част. кислоты на 100 вес. частей фенола. Кипячение смеси при 95-98 °С продолжают еще 1-1,5 часа. По достижению удельного веса смеси, близкого к 1,2 г/см<sup>3</sup>, конденсацию смолы

считают в основном законченной, включают прямой холодильник и начинают сушку, при остаточном давлении не выше 300 мм.рт.ст., обогревая аппарат паром 5-8 ат. Сушку продолжают до достижения температуры каплепадения смолы 95-105 °С. После этого смолу сливают из аппарата и охлаждают.

В новолачные смолы часто добавляют смазывающие вещества (олеиновая кислота) и красители.

Феноло-формальдегидная новолачная смола в твердом состоянии имеет цвет от светло- до темно коричневого, удельный вес ее около 1,2 г/см<sup>3</sup>. Такая смола, способна многократно плавиться и вновь затвердевать, хорошо растворяется в спирте и многих растворителях. Переход смолы из нерасплавленного состояния при 150-200 °С в неплавкое и нерастворимое состояние в отсутствии отвердителя происходит очень медленно.

Температура плавления, вязкость и скорость отверждения новолачных смол изменяется с течением времени очень медленно. Поэтому такие смолы можно хранить в течение нескольких месяцев при любой температуре.

### 3. Резольные смолы

В отличие от новолачных смол разные марки резольных смол обладают несходными свойствами и имеют различное назначение. Часто одну марку резольной смолы не удастся полноценно заменить другой.

Для получения резольных смол применяется такое же сырье, как и для новолачных (фенолы, смеси фенола с анилином, формальдегид). Катализатором служат щелочи и основания, едкий натр, гидроксид бария, аммиак, окись магния.

В производстве резольные смолы применяются в твердом и жидком состоянии. Резольная смола в жидком состоянии представляет собой смесь смолы с водой. Такие смеси, содержащие до 35% воды, называются эмульсионными смолами. Частично обезвоженные эмульсионные смолы (с влажностью не больше 20%) называют жидкими смолами.

Вязкость эмульсионных смол колеблется в пределах 500-1800 Санти пуаз, жидких смол - в пределах 500-1200 сантипуаз.

Твердые резольные смолы по внешнему виду мало отличаются от твердых новолачных смол. Технологический процесс получения твердых резольных смол во многом аналогичен получению новолачных смол. Конденсацию и сушку проводят в одном аппарате. Конденсация, как правило, происходит при температуре кипения реакционной смеси, в течение определенного времени, установленного для каждой марки смолы, сушку проводят при остаточном давлении не выше 200 мм.рт.ст. Процесс сушки контролируют, определяя скорость отверждения смолы на плитке.

Готовую смолу сливают из аппарата возможно быстрее и охлаждают в тонком слое во избежание ее отверждения.

Важнейшим показателем качества эмульсионных и жидких резольных смол является вязкость, которая резко уменьшается с ростом температуры.

Хранение резольных смол допускается лишь в течение короткого времени (2-3 дня после изготовления), так как при хранении сравнительно быстро возрастает вязкость эмульсионных и жидких смол, а также температура каплепадения и скорость отверждения твердых смол.

Важным показателем является хрупкость твердых резольных смол. Смолы температура каплепадения и скорость отверждения соответствует техническим условиям, иногда обладают недостаточной хрупкостью. Тогда они плохо поддаются измельчению, а в измельченном состоянии быстро слеживаются.

Резольные смолы измельчают на таком оборудовании, что и новолачные смолы. Так как измельченная резольная смола даже при хорошей хрупкости быстро слеживается, хранить ее в таком состоянии не следует.

Наиболее удобной тарой для внутризаводского транспортирования твердых резольных смол при раздельном расположении производства смолы являются мешки из толстой, пыленепроницаемой ткани (бельтинг), а для эмульсионных смол - стандартные металлические бочки.

#### 4. Способы производства фенопластов и переработки их в изделие

Наполнителем для пресс порошков, типа фенопластов чаще всего служит древесная мука, значительно реже мелковолоконный асбест. Из минеральных порошкообразных наполнителей применяют плавиковый шпат, пылевидный кварц.

Пресс материалы типа фенопластов изготавливают "сухими" и "мокрыми" методами. При "сухих" методах смола применяется в сухом виде, а при "мокрых" в виде спиртового лака (лаковый способ) или водной эмульсии (эмульсионный способ).

Переработка фенопластов в изделие производится различными способами. Самым старым и самым распространенным промышленным способом является прямое прессование (называемое также горячим или компрессионным прессованием) применим ко всем видам описываемых пресс материалов.

Способ литьевого прессования, называемого также трансфертным или шприцгуссом, применяют только, для переработки пресс порошков, когда изделие должно включать сложную арматуру.

Способ непрерывного выдавливания применяется для изготовления различных профильных изделий из пресс порошков (трубки, стержни, уголки).

## 5. Свойства фаолита

Фаолитом называется кислотостойкая, пластическая масса, получаемая на основе феноло-формальдегидной резольной смолы и кислотостойкого наполнителя асбеста, графита и кварцевого песка.

Терморезистивная фенола-формальдегидная смола способна под влиянием нагревания переходить в твердое, неплавкое и нерастворимое состояние. В соответствие с этим и фаолитовая масса, в которой частички наполнителя связаны между собой вязкой растворимой смолой, при термообработке отверждается, становится неплавкой и нерастворимой.

Фаолит - один из ценнейших конструктивных материалов. Он зарекомендовал себя при эксплуатации в различных агрессивных средах в

широком интервале температур. По коррозионной стойкости фаолит превосходит свинец.

Большое количество фаолита выпускается в виде полуфабриката неотвержденных листов, из которых заводы-потребители изготавливают различные изделия и арматуру.

Фаолит нашел широкое применение во многих отраслях промышленности как конструктивный материал. В ряде случаев он заменяет цветные металлы, особенно свинец. Легкость фаолита ( $\rho=1.5-1.7$  г/см<sup>3</sup>), химическая стойкость к кислым агрессивным средам позволяет из него изготавливать стойкую аппаратуру весом в несколько раз меньше металлической.

Фаолит можно применять при более высокой температуре, чем многие другие кислотостойкие пластические массы.

#### 6. Основное сырье для фаолита и приготовление резольной смолы

Для производства фаолита применяют резольную смолу, которая представляет продукт конденсации фенола с формальдегидом в присутствии катализатора - аммиачной воды. Резольная смола при нагревании способна переходить в неплавкое и нерастворимое состояние.

Фенол в чистом виде - кристаллическое вещество со специфическим запахом. Температура кипения 182 °С и плотность при 15 °С составляет 1,066 г/см<sup>3</sup>.

Фенол хорошо растворяется в 30-40 % -ном водном растворе формальдегида (формалин), спирте, эфире, глицерине, бензоле.

#### 7. Варка и сушка резольной смолы

Варка и сушка резольной смолы производится в варочно-сушильном аппарате. Аппарат снабжен мешалкой на 40-50 об/мин. В крышку аппарата вмонтированы смотровые стекла, штуцеры для измерения температуры, давления. Рабочее давление до 2 атмосфер.

Во время варки смолы протекает реакция конденсации - взаимодействие фенола с формальдегидом в присутствии катализатора аммиака. При этом

образуется смола и водяной слой. При сушке в основном происходит удаление воды и компонентов, не вступивших в реакцию. Процесс сушки в значительной степени определяет качество готовой смолы.

Сырье в котел загружается в таких количествах: фенол (100%-ный) - 100 вес.ч., формалин (37%-ный)-103,5 вес.ч., аммиачная вода (в пересчете на 100% - ный аммиак) - 0,5 вес.частей.

Переработка сухого фаолита в изделие может осуществляется способом формирования, прессования. Вследствие того, что механическая обработка фаолита является трудоемкой работой, необходимо стремиться к тому, чтобы изготавливаемой фаолитовой детали придать определенную форму в неотвержденном состоянии.

Из сырого фаолита изготавливают:трубы, царги, цилиндрические сосуды, мешалки.

Из отвержденного фаолита изготавливают угольники, тройники, ванны.

#### 8. Трубы и изделия из текстофаолита

Выпускаемый в настоящее время фаолит в ряде случаев не может быть использован ввиду не достаточной механической прочности. Армирование или текстолизация фаолита тканью дает возможность получить материал со значительно улучшенными механическими свойствами.

Фаолитовые трубы получают обычным способом. Неотвержденное фаолитовое изделие плотно обматывают полосками ткани, смазанные бакелитовым лаком. Если не требуется повторного наложения фаолита, то в таком виде и производят отверждение текстофаолита.

Таким образом, получают трубы и царги различных диаметров, из которых впоследствии монтируют аппараты или выхлопные трубы.

#### Прочее

Для лакировки деревянных изделий применяют самоотверждающиеся лаки, которые также изготавливают из феноло-формальдегидных смол.

Резольными фенолоформальдегидными смолами можно также склеить дерево с деревом или с металлом. Сцепление получается очень прочным, и этот

способ склеивания в настоящее время находит все более широкое применение, особенно в авиационной промышленности.

В промышленности склеивание смолами на основе фенола применяется при изготовлении клееной фанеры и древесноволокнистых пластиков. Кроме того, такие смолы успешно используются для изготовления щеток и кистей, а в электротехнике ими отлично склеивают стекло с металлом в лампах накаливания, люминесцентных лампах и радиолампах.

#### 9. Производство фенолформальдегидных смол

Получение фенолформальдегидных смол резольного типа зависит от условий и области их применения. Применяемые в фанерной промышленности типы фенольных смол получают по технологической схеме, показанной на рис. 1.

Рис. 1. Технологическая схема производства фенолформальдегидных смол: 1 -- мерник фенола, 2 -- мерник формалина, 3 -- мерник катализатора, 4, 6, 7, 12 -- трубопроводы, 5 -- холодильник, 8 -- вакуум-сборник, 9 -- паровая рубашка, 10 -- мешалка, 11 -- реактор

Исходное сырье, предварительно проанализированное заводской лабораторией в соответствии с действующими ГОСТами и техническими условиями, дозируется весовыми или объемными мерниками. Конденсацию проводят в реакторах, снабженных мешалками, холодильниками и приборами (термометры, манометры, вакуумметры), позволяющими контролировать процесс. В общем виде процесс конденсации фенольных смол в щелочной среде происходит следующим образом. В рубашку 9 реактора пускают пар и нагревают реактор до 40--45 °С. В реактор 11 загружают расплавленный фенол или жидкие фенолы (фенольную фракцию, трикрезол и др.) из мерника 1 по трубопроводу 12, а затем при работающей мешалке 10 раствор едкого натра или другого щелочного катализатора из мерника 3. Перемешивание продолжают 20--40 мин. Затем включают холодильник 5 на обратное действие, т.е. конденсат может по трубопроводу 4, холодильнику 5 и трубопроводу 6 вернуться в реактор 11.

При работающей мешалке загружают воду и формалин из мерника 2. Смесь нагревают до тех пор, пока температура не достигнет 50--70 °С, а иногда и выше, после чего обогрев выключают. Так как процесс взаимодействия фенола с формальдегидом протекает с большим выделением тепла (реакция экзотермическая), для поддержания температуры в требуемых пределах периодически вводят в рубашку реактора холодную воду для охлаждения.

После выдержки реакционной смеси, которая соответствует периоду образования первичных продуктов и их частичной поликонденсации, для большинства смол температуру реакции повышают до кипения (96--98 °С). При этом следят, чтобы кипение реакционной массы было равномерным и не бурным. Интенсивность кипения регулируют периодической подачей в рубашку реактора пара или холодной воды.

В процессе кипения ускоряется поликонденсация первичных соединений, снижается содержание свободного фенола и формальдегида в смоле, нарастает ее вязкость. Последующие операции представляют собой различной продолжительности выдержки смолы при температуре 70--90 °С до получения требуемой вязкости. Затем в рубашку реактора подают холодную воду и охлаждают смолу до температуры 20--30 °С, после чего сливают ее в приемники. Для получения повышенной концентрации и вязкости смолу подвергают частичному обезвоживанию в вакууме. Для этого переключают холодильник на прямое действие по трубопроводам 4 и 7, включают вакуум-насос через вакуум-сборник 8. Вакуум-сушку смолы ведут при 70--75 °С и разрежении не менее 480--500 мм рт.ст.

По окончании вакуум-сушки включают обратный холодильник и охлаждают полученную смолу до 20--30 °С. По внешнему виду клеящие фенолформальдегидные смолы представляют собой прозрачные жидкости различной вязкости, от светло-янтарного до темно-вишневого цвета. Они обладают специфическим фенольным запахом. Предельно допустимая

концентрация фенола в воздухе производственных помещений составляет 5 мг/куб.м.

### **Вопросы и задания:**

1. Дайте характеристику основных компонентов, используемых при синтезе фенолоформальдегидных смол?
2. Каковы основные стадии образования фенолоформальдегидных смол?
3. Как протекает процесс поликонденсации фенола и формальдегида в кислой среде?
4. Опишите процесс поликонденсации фенола и формальдегида в щелочной среде?
5. Что называют новолаками и что резолами?
6. Каковы основные стадии технологического процесса производства новолачных смол и каковы мольные отношения основных компонентов?
7. Какие катализаторы используют при производстве новолачных и резольных смол?
8. Каковы общие свойства новолачных и резольных смол?
9. Опишите способ химической модификации фенолоформальдегидных смол.
10. Назовите области применения фенолоформальдегидных смол.
11. Укажите основные достоинства и недостатки фенолоформальдегидных смол.

### **Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме**

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины (модуля)

#### 8.1.1. Перечень основной литературы:

1. Кондауров, Б.П., Александров, В. И., Артемов, А.В. Общая химическая технология: учеб. пособие. – М.: Академия, 2012.
2. Общая химическая технология. Методология проектирования химических процессов: учебник/ под ред. Х. Э. Харлампики. – СПб.: Лань, 2013

#### Перечень дополнительной литературы:

1. Зимон, А. Д. Коллоидная химия : учебник для вузов / А. Д. Зимон ; - Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ Учебное пособие для студентов вузов- М.: Химия, 2002 г.-688с.

2. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.С.. Общая химическая технология. Учебник для технических вузов.- М.: ИКЦ "Академкнига". 2003.- 520с.

3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя- Спб.: "Иван Федоров", 2002.-240с.