

**ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ**



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**УТВЕРЖДАЮ**

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'K.G. Karapetyan', written over a horizontal line.

**Руководитель программы  
аспирантуры  
доцент К.Г. Карапетян**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ  
ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ  
ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

**Подготовка научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре**

<b>Область науки:</b>	2. Технические науки
<b>Группа научных специальностей:</b>	2.6. Химические технологии, науки о материалах, металлургия
<b>Научная специальность:</b>	2.6.7. Технология неорганических веществ
<b>Отрасли науки:</b>	Технические Химические
<b>Форма освоения программы аспирантуры:</b>	Очная
<b>Срок освоения программы аспирантуры:</b>	4 года
<b>Составитель:</b>	д.т.н., профессор Н.К. Кондрашева д.т.н., профессор А.И. Алексеев

Санкт-Петербург

## **ВВЕДЕНИЕ**

Настоящие методические рекомендации разработаны на основе рабочей программы дисциплины «Технология неорганических веществ» и предназначены для самостоятельного изучения обучающимися.

Грамотный специалист для успешной работы в области химической технологии неорганических веществ должен обладать представлениями о современных лицензируемых технологиях производства катализаторов, сорбентов, носителей катализаторов, минеральных удобрений, неорганических кислот, щелочей, солей.

Для успешного выполнения научно-исследовательских, опытно-промышленных и промышленных работ по созданию современной технологии неорганических веществ обучающемуся необходимо владеть знаниями о существующих моделях технологических процессов, их химизме, механизме, достоинствах, недостатках, особенности использования, а также навыками владения и умениями применения этих знаний.

**СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО  
ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ  
«ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ»**

**Тема 1. Вводный раздел**

***Цели и задачи занятия:***

Обозначить цели и задачи курса, связь с другими дисциплинами. Организация изучения дисциплины. Обобщить сведения о каталитических и сорбционных процессах. Рассмотреть роль катализа в современной промышленности (химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей). Производство минеральных удобрений, кислот и щелочей.

***Учебные вопросы по самостоятельной работе:***

1. Классификация неорганических веществ;
2. Типы природных и синтетических катализаторов и сорбентов;
3. Виды химико-технологических производств катализаторов и сорбентов;
4. Схемы производства минеральных удобрений.

***Темы докладов, сообщений, эссе:***

1. Организация работы предприятий неорганического синтеза;
2. История развития катализа и технологии катализаторов в России и мире;
3. История развития производства минеральных удобрений.

***Методические указания:***

Классификация неорганических веществ. Простые вещества разбиваются на две большие группы: металлы и неметаллы.

Металлы – группа элементов, обладающая характерными металлическими свойствами: твёрдые вещества (исключение составляет ртуть) имеют металлический блеск, являются хорошими проводниками теплоты и электричества, ковкие (железо (Fe), медь (Cu), алюминий (Al), ртуть (Hg), золото (Au), серебро (Ag) и др.).

Неметаллы – группа элементов: твёрдые, жидкие (бром) и газообразные веществ, которые не обладают металлическим блеском, являются изоляторы, хрупкие.

А сложные неорганические вещества в свою очередь подразделяются на четыре группы, или класса: оксиды, основания, кислоты и соли.

Оксиды – это сложные вещества, в состав молекул которых входят атомы кислорода и какого-нибудь другого вещества.

Основания – это сложные вещества, в которых атомы металлов соединены с одной или несколькими гидроксильными группами.

С точки зрения теории электролитической диссоциации, основания – сложные вещества, при диссоциации которых в водном растворе образуются катионы металла (или  $\text{NH}_4^+$ ) и гидроксид – анионы  $\text{OH}^-$ .

Кислоты – это сложные вещества, в состав молекул которых входят атомы водорода, способные замещаться или обмениваться на атомы металла.

Соли – это сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов металлов и кислотных остатков. Соль представляет собой продукт частичного или полного замещения атомов водорода кислоты металлом.

#### Типы природных и синтетических катализаторов и сорбентов.

К природным материалам, используемым в процессах очистки загрязненных стоков (сорбентам), относят: кварцевый песок, мел, диатомит, антрацитовую крошку, опоку, трепела, цеолит, доломит, магнетит и др.

Свойства природных сорбентов во многом определяются их физическими показателями: объемный вес, истинный удельный вес, пористость.

Большие перспективы и широкое применение находят полусинтетические сорбенты и катализаторы для промышленных нужд. Сорбенты получают из минерального сырья, обработанного различными способами — органическими или неорганическими соединениями, осаждением на них простых или сложных оксидов и т.п.

Особенного внимания заслуживают области применения наноматериалов на основе углеродных и неорганических структур. Получаемые сорбенты

имеют пористую структуру, отличающуюся от исходного минерала, и приобретают дополнительные полезные свойства синтетических сорбентов.

Синтетические сорбенты получают из сырья нефтехимической промышленности. Это может быть рулонный материал из полипропиленовых волокон, губчатый или гранулированный полиуретан, формованный полиэтилен или другие пластиковые материалы.

Катализаторы можно производить следующими способами:

- - химическим с применением реакции двойного обмена, окисления, гидрирования и др.;
- - сплавлением металлов;
- - золь-гель методом;
- - смешением оксидов и гидроксидов металлов;
- - сухим разложением солей;
- - нанесением одних фаз на другие фазы твердых тел;
- - синтезом коллоидных систем;
- - прививкой различных соединений на твердый носитель (прививка фермента на активированный уголь);
- - пропиткой носителей;
- - механическим перемешиванием твердых катализаторов;
- - ионным обменом, заменяя одни катионы в решетке катализатора на другие (например, цеолит NaX под воздействием CaCl<sub>2</sub> переводят в CaX - цеолит).

Минеральные удобрения классифицируют по трем главным признакам: агрохимическому назначению, составу, свойствам и способам получения.

По агрохимическому назначению удобрения разделяют на прямые, являющиеся источником питательных элементов для растений, и косвенные, служащие для мобилизации питательных веществ почвы путем улучшения ее физических, химических и биологических свойств. К косвенным удобрениям

принадлежат, например, известковые удобрения, применяемые для нейтрализации кислых почв, структурообразующие удобрения, способствующие агрегированию почвенных частиц тяжелых и суглинистых почв и др.

Прямые минеральные удобрения могут содержать один или несколько разных питательных элементов. По количеству питательных элементов удобрения подразделяются на простые (односторонние, одинарные) и комплексные.

В простые удобрения входит только один из трех главных питательных элементов: азот, фосфор или калий. Соответственно, простые удобрения делят на азотные, фосфорные и калийные.

Комплексные удобрения содержат два или три главных питательных элементов. По числу главных питательных элементов комплексные удобрения называются двойными (например, типа NP или PK) и тройными (NPK); последние называют также полными. Удобрения, содержащие значительные количества питательных элементов и мало балластных веществ, называются концентрированными.

Комплексные удобрения, кроме того, разделяются на смешанные и сложные. Смешанными называются механические смеси удобрений, состоящие из разнородных частиц, получаемые простым тукосмешением. Если же удобрение, содержащее несколько питательных элементов, получается в результате химической реакции в заводской аппаратуре, оно называется сложным.

Удобрения, предназначенные для питания растений элементами, стимулирующими рост растений и требующимися в весьма малых количествах, называются микроудобрениями, а содержащиеся в них питательные элементы – микроэлементами. Такие удобрения вносят в почву в количествах, измеряемых долями килограмма или килограммами на гектар. К ним относятся соли, содержащие бор, марганец, медь, цинк и другие элементы.

По агрегатному состоянию удобрения разделяются на твердые и жидкие (например, аммиак, водные растворы и суспензии).

***Рекомендуемая литература:***

основная: [1-13];

дополнительная: [14-24].

**Тема 2. Промышленные катализаторы и сорбенты**

***Цели и задачи занятия:***

Рассмотреть основные требования к промышленным катализаторам, типы катализаторов нефтепереработки, их структуру и способы отравления. Изучить типы носителей катализаторов и способы модификации катализатора неорганическими добавками. Рассмотреть основные типы молекулярных сит, природные и синтетические цеолиты. Цеолиты типа А и X. Обозначить области применения молекулярных сит в химии и технологии.

***Учебные вопросы по самостоятельной работе:***

1. Особенности формирования текстуры и поверхностных свойств неорганических веществ, таких как катализаторы и сорбенты;
2. Влияние условий приготовления неорганических веществ на физико-химические свойства металлических катализаторов;
3. Методы определения удельной поверхности сорбентов и катализаторов;
4. Роль носителя в формировании активного центра;
5. Полифункциональные катализаторы;
6. Основные подходы к синтезу каталитических систем;
7. Носители катализаторов и требования к ним, функции и разновидности.

***Темы докладов, сообщений, эссе:***

1. Сырьевые ресурсы для производства катализаторов процессов нефтепереработки в России и странах СНГ;
2. Современные методы определения пористости и удельной поверхности катализаторов и сорбентов химической технологии;
3. Мировые лицензиары производства катализаторов;

#### 4. Методы синтеза катализаторов каталитического крекинга.

##### ***Методические указания:***

Поверхность единицы объема катализатора определяется размером частиц (глобул), из которых слагается зерно катализатора, и плотностью их расположения. При уменьшении размера глобул активность единицы объема катализатора растет только в области относительно крупных глобул. При дальнейшем уменьшении их размера на активность начинает влиять внутренняя диффузия, которая осуществляется вначале по молекулярному закону, а далее переходит в область Кнудсена.

Дальнейшее увеличение активности возможно при переходе к бидисперсным структурам, состоящим из мелких плотных частиц, соединенных в более крупные пористые частицы.

Переход к бидисперсным структурам позволяет увеличить активность в 5-8 раз. Для нанесенных катализаторов, в которых пористая структура образуется носителем, дисперсность активного компонента не влияет на скорость диффузии и его целесообразно располагать на поверхности носителя в форме, образующей максимальную поверхность.

Селективность реакции также зависит от пористой структуры. При параллельных реакциях диффузионное торможение может как снижать, так и повышать селективность. Так, например, если основная реакция имеет первый порядок, а вредная побочная реакция - второй, то в области внутренней диффузии наряду с уменьшением общей скорости будет возрастать селективность.

При последовательных реакциях, когда полезный продукт является промежуточным, диффузионное торможение всегда снижает селективность.

На степень использования катализатора может влиять градиент температуры между наружной и внутренней частями гранулы катализатора.

Механическая прочность определяется главным образом способом приготовления. Требования к прочности зависят от условий эксплуатации



катализатора. Нужно учитывать изменение прочности под воздействием реакционной среды и повышенной температуры.

Наличие макроструктурных неоднородностей (трещин и других дефектов) и больших внутренних напряжений снижает прочность. Поэтому механическая прочность существенно зависит от пористой структуры. Необходимо избегать образования очень крупных пор.

Недостаточная механическая прочность многих промышленных катализаторов приводит не только к потерям катализатора, но и к росту гидравлического сопротивления каталитического реактора и последующих аппаратов и к частым вынужденным остановкам. Многие активные катализаторы не могут быть применены в промышленности из-за недостаточной прочности.

Гидродинамические характеристики, определяемые размером и формой зерен катализатора, полностью зависят от способа приготовления. Методы формовки - таблетирование, экструзия или отверждение капель золя в жидкости.

Для катализаторов, используемых в псевдооживленном слое, существенна способность к псевдооживлению (флюидизации), зависящему не только от размера, формы и массы зерен, но и от прочности их сцепления, определяемой химическим составом поверхности зерен. Для более точного вычисления оптимального размера зерен надо учитывать стоимость катализатора и контактного аппарата, а также расход энергии на проталкивание газа через слой катализатора. С увеличением размера зерен катализатора возрастают затраты на катализатор. Значительного эффекта можно достигнуть изменением формы зерен. Выгодной является кольцеобразная форма зерен.

Применение регулярно уложенного катализатора. Все мероприятия по увеличению доли свободного объема слоя катализатора целесообразны для процессов, осуществляемых при давлениях, близких к атмосферному. Для процессов при высоких давлениях величина гидравлического сопротивления не оказывает существенного влияния на эксплуатационные расходы. Для

контактных процессов при повышенных давлениях выгоднее поэтому более плотная упаковка катализатора.

Одной из главных характеристик катализаторов является устойчивость к длительной работе, которая зависит от очень большого числа факторов. Снижение каталитической активности может наступить в результате действия различных ядов, химических превращений активного компонента, уменьшения поверхности и изменения пористой структуры катализатора и многих других.

Устойчивость катализатора часто определяется протеканием процессов рекристаллизации активного компонента, приводящих к уменьшению его поверхности. Для повышения стабильности иногда в состав катализатора вводят добавки, предохраняющие активный компонент от рекристаллизации путем разделения его кристаллитов друг от друга. Этот способ используется, например, в случае приготовления катализаторов синтеза аммиака.

Применение устойчивого носителя не исключает возможности рекристаллизации активного компонента.

К наиболее типичным способам сохранения устойчивости катализатора в условиях длительной его эксплуатации относятся: предотвращение перегрева катализатора, предварительная очистка исходных реагентов, подбор достаточно инертных носителей, проведение периодической регенерации, предварительная стабилизирующая термообработка катализатора.

Методы приготовления катализаторов для различных процессов весьма разнообразны, однако наиболее употребительные можно разделить на следующие группы: а) включающее стадии гелеобразование и осаждения; б) основанные на нанесении активного компонента на носитель; в) основанные на смешении исходных веществ.

1. Получение основного компонента катализатора осаждением гидроксидов

При увеличении рН среды добавлением к раствору соли осадителя первой стадией процесса обычно является образование гидроксида, содержащего основные или кислые соли. Продукты гидролиза подвергаются быстрой

полимеризации и конденсации с образование относительно устойчивых полимолекул, которые можно рассматривать как первичные элементы осадка.

По способности к кристаллизации гидроксиды можно разбить на три группы. К первой группе относятся аморфные, практически не кристаллизующиеся гидроксиды, типичным представителем которых является силикагель. Гидроксиды магния, кадмия и двухвалентного олова, образующие вторую группу, кристаллизуются настолько быстро, что аморфную фазу удается наблюдать лишь в особых условиях. В третью группу входят гидроксиды титана, циркония, железа, меди и алюминия, а также гидратированные оксиды пентавалентной сурьмы и четырехвалентного олова.

Рассмотрим подробнее процесс укрупнения на примере формирования структуры силикагеля. Первичные частицы золя размером около 4 нм обычно защищены ионно-сольватной оболочкой, препятствующей их слиянию в более крупные. Для образования концентрированного и стабильного золя достаточно наличия 1-4 ионов натрия на  $1,0 \text{ нм}^2$  поверхности первичных глобул.

Защитное действие ионно-сольватной оболочки продолжается до конечной стадии сушки геля, когда в результате испарения воды под действием капиллярных сил происходит принудительное сближение глобул. Следует отметить двойственное влияние ионов натрия на поверхность силикагеля. В начальной стадии он повышает защитное действие гидратной оболочки и предотвращает слияние первичных глобул, в условиях же сушки после разрушения гидратных оболочек повышает растворимость кремниевой кислоты и ускоряет рост размеров глобул в результате их слияния.

Методы осаждения позволяют в широких пределах варьировать пористую структуру и внутреннюю поверхность получаемых катализаторов и носителей. В технологическом отношении они обладают, однако, серьезными недостатками, заключающимися в значительном расходе реактивов, большом количестве сточных вод. Поэтому для катализаторов и носителей, производимых в количестве нескольких тонн в год, целесообразно искать другие пути диспергирования - термические, механические или путем

осуществления химических превращений в твердой фазе. Примером последнего может служить способ получения активного оксида алюминия

Конечную пористость можно менять, варьируя скорость сушки. На рисунке показано увеличение пористости силикагеля с возрастанием скорости сушки в случае гидрогеля, подвергнутого длительной выдержке для упрочнения контактов между глобулами.

2. Получение катализаторов нанесением активного компонента на носитель

Преимуществами методов приготовления катализаторов, основанных на нанесении активного компонента на носитель, являются эффективное использование активного компонента вследствие его высокой дисперсности, меньшее количество вредных отходов и др. В зависимости от механизма взаимодействия нанесенные катализаторы можно разделить на два больших класса, которые в дальнейшем будем называть "сорбционными" и "пропиточными". В случае сорбционных катализаторов в процессе приготовления имеет место взаимодействие между носителем и исходным веществом, адсорбирующимся на поверхности. В случае пропиточных катализаторов такое взаимодействие практически отсутствует и исходное соединение активного компонента находится в растворенном состоянии в порах носителя.

При небольшом содержании активного компонента пористая структура нанесенного катализатора очень мало отличается от структуры носителя, поэтому для создания активных катализаторов очень важным является подбор носителя с оптимальной текстурой.

Характерным свойством нанесенных катализаторов является неравномерность распределения активного компонента по сечению гранулы. Рядом исследователей принято деление нанесенных катализаторов на четыре основные типа: I - с равномерным распределением; II - "корочковый", у которых активный компонент сосредоточен у периферии гранул; III - активный компонент сосредоточен в центре гранулы (так называемый "яичный желток");

IV - активный компонент расположен в средней области, удаленной как от центра, так и от внешней поверхности зерна катализатора.

Оптимальная глубина нанесения платины зависит в основном от значения критерия  $\Psi$ , определяющего соотношение между скоростью реакции и скоростью диффузии. При малых значениях  $\Psi$  ( $< 0,5$ ), когда реакция протекает в кинетической области, целесообразно наносить платину равномерно по всей внутренней поверхности зерна (тип I). Эффект от увеличения концентрации платины в наружных слоях зерна начинает сказываться при  $\Psi > 10$ . Приготовление так называемых корочковых катализаторов, содержащих активный компонент вблизи наружной поверхности зерна, целесообразно только в условиях высокой скорости реакции.

Для реакций, протекающих в кинетической области (малые значения  $\Psi$ ), в ряде случаев целесообразно располагать активный компонент в центральной части зерна (см. тип III). При этом внешняя, лишенная активного компонента зона носителя может защищать активный компонент от ядов, кокса и т.д., снижать потери активного компонента при истирании катализатора.

Число вариантов распределения существенно увеличивается при переходе к катализаторам с бидисперсной структурой. Направленное чередование зон с разными активными компонентами может являться дополнительным резервом для управления селективностью реакций. Пример такого сложного многокомпонентного катализатора описан сотрудниками фирмы "Дженерал моторс", предложившими катализатор дожигания автомобильных выбросов, в котором у внешней поверхности размещена платина (II тип распределения), далее по глубине зерна последовательно размещены зоны, содержащие рутений и палладий (распределение IV типа), и, наконец, равномерно по зерну размещен церий (I тип распределения).

Метод нанесения используется и для получения катализаторов более сложного состава, активный компонент которых включает два или более элементов.

Несмотря на разнообразие химического состава, для нанесенных металлооксидных катализаторов можно выделить основные особенности, обусловленные методом нанесения активного компонента: для сорбционного способа характерны высокая, близкая к атомарным, дисперсность частиц активного компонента, сохраняющаяся в широком диапазоне его содержания, и повышенная термостойкость, в случае биэлементных катализаторов.

Катализаторы, полученные способом пропитки, высокодисперсны только при малом содержании активного компонента. К достоинствам пропиточного метода следует отнести его простоту и доступность исходных веществ, в основном нитратов и карбонатов. Однако следует указать и ряд недостатков: ограничения по концентрации активного компонента, обусловленные растворимостью исходного вещества и объемом пор носителя; возможность неравномерного распределения активного компонента по сечению гранулы вследствие выноса в процессе сушки части раствора на периферию зерна и т.д.

От указанных недостатков свободны сорбционные методы благодаря образованию химической связи между адсорбируемым веществом и функциональными группами носителя. Ограничения метода связаны прежде всего с недостаточным ассортиментом соединений, обладающих необходимой растворимостью и способных осаждаться на поверхности носителей.

***Рекомендуемая литература:***

основная: [1-13];

дополнительная: [14-24].

**Тема 3. Производство носителей катализаторов**

***Цели и задачи занятия:***

Рассмотреть характеристики носителей. Охарактеризовать процесс получения гидроксида и оксида алюминия и носителей на их основе, формирование оксида алюминия. Изучить способы термической обработки гидроксида алюминия. Рассмотреть процесс регулирования пористой структуры активного оксида алюминия. Ознакомиться с технологией модификации оксида

алюминия неорганическими добавками. Изучить понятие механической прочности носителей.

***Учебные вопросы по самостоятельной работе:***

1. Отечественные и зарубежные производители носителей катализаторов;
2. Виды сырья и технологии синтеза носителей для катализаторов химических процессов;
3. Кислотные и основные центры катализаторов;
4. Металлические центры катализаторов;
5. Лимитирующая стадия каталитических процессов нефтепереработки.

***Темы докладов, сообщений, эссе:***

1. Промышленные установки каталитического крекинга;
2. Мощности каталитических процессов нефтепереработки в России;
3. Состав и свойства катализаторов крекинга и риформинга;
4. Современные технологии производства носителей.

***Методические указания:***

Под каталитическим процессом мы будем подразумевать процессы, в которых для повышения скорости химической реакции и улучшения селективности процесса применяются катализаторы.

Катализаторы – это вещества, которые участвуют в химической реакции, но не расходуются. Катализаторы нефтепереработки применяются в твердом и жидком состояниях. Нефтепродукты в условиях их применения реально находятся в паровой, жидкой и твердой фазе, в этом случае имеет место гетерогенный катализ. Есть случаи гомогенного катализа.

Основной смысл применения катализатора - в стремлении увеличить пропускную способность реакционных устройств и увеличить выход целевого продукта.

- Уменьшаются ли затраты энергии при использовании катализатора?

- С теоретической точки зрения затраты энергии на процесс при равной глубине реакции как термических, так и каталитических процессов одинаковы. Отсюда следует, что катализаторы, вступая в реакцию, лишь увеличивают

скорость химической реакции, но не отдают системе свою энергию. Фактически при использовании катализаторов расход энергии на процесс ниже за счет снижения тепловых потерь (в окружающую среду). При малых глубинах превращения катализатор снижает температуру процесса и таким образом, поднимает общий к.п.д. процесса.

Катализатор при равной глубине реакции, равной скорости позволяет снизить температуру, или наоборот, при равной температуре повысить выход продуктов.

Существует много теорий катализа, основных две:

- электронная;
- карбоний-ионная.

1) По электронной теории катализа катализатор и реагирующие молекулы взаимно обмениваются электронами, в результате чего углеводородная молекула становится более реакционноспособной, а катализатор должен обладать способностью передать свой электрон.

Мультиплетная теория - одна из частных форм электронной теории.

Теория активных центров- это тоже частный случай электронной теории, то же теория полупроводников.

2) Согласно второй теории углеводороды при взаимодействии с катализатором образуют карбоний-ионы, т.е. молекулы углеводородов представляют собой положительно заряженный ион. Такие ионы в состоянии образовывать только олефиновые углеводороды и другие с ненасыщенной связью. А катализатор должен быть способным передавать протон водорода. Следовательно, катализатор в зоне реакции должен как бы диссоциировать. А такими свойствами обладают кислоты и щелочи. Кислоты могут быть твердые и жидкие.

Катализаторы обладают многими свойствами, имеющими практическое значение. Эти свойства делят на три части:

- 1) Химические свойства;
- 2) Физические свойства;



### 3) Эксплуатационные свойства (каталитические).

Физические и эксплуатационные свойства определяются химическим составом.

#### Химические свойства:

- 1) Элементный состав;
- 2) Молекулярная структура;
- 3) Кислотность;

Щелочность или нейтральность катализатора.

Катализаторы современных крупнотоннажных процессов каталитического крекинга, осуществляемых при высоких температурах (500-800 °С) в режиме интенсивного массо- и теплообмена в аппаратах с движущимся или псевдооживленным слоем катализатора, должны обладать не только высокими активностью, селективностью и термостабильностью, но и удовлетворять повышенным требованиям к ним по регенерационным, механическим и некоторым другим эксплуатационным свойствам. Промышленные катализаторы крекинга представляют собой в этой связи сложные многокомпонентные системы, состоящие:

- 1) из матрицы (носителя);
- 2) активного компонента — цеолита;
- 3) вспомогательных активных и неактивных добавок.

Матрица катализаторов крекинга выполняет функции как носителя — поверхности, на которой затем диспергируют основной активный компонент — цеолит и вспомогательные добавки, так и слабого кислотного катализатора предварительного (первичного) крекирования высокомолекулярного исходного нефтяного сырья. В качестве материала матрицы современных катализаторов крекинга преимущественно применяют синтетический аморфный алюмосиликат с высокой удельной поверхностью и оптимальной поровой структурой, обеспечивающей доступ для крупных молекул крекируемого сырья.

Аморфные алюмосиликаты являлись основными промышленными катализаторами крекинга до разработки цеолитсодержащих катализаторов.

Синтезируются они при взаимодействии растворов, содержащих оксиды алюминия и кремния, например жидкого стекла  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  и сернокислого алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Химический состав аморфного алюмосиликата может быть выражен формулой  $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2)$  где  $x$  — число молей  $\text{SiO}_2$  на 1 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Обычно в промышленных аморфных алюмосиликатах содержание оксида алюминия находится в пределах 6...30 % масс.

Аморфные алюмосиликаты обладают ионообменными свойствами, а для придания каталитической активности обрабатывают их раствором сернокислого алюминия для замещения катионов  $\text{Na}^+$  на  $\text{Al}_3^+$ . Высушенные и прокаленные аморфные алюмосиликаты проявляют протонную и апротонную кислотности. При этом по мере повышения температуры прокаливания происходит превращение протонных кислотных центров в апротонные.

Активным компонентом катализаторов крекинга является цеолит, который позволяет осуществлять вторичные каталитические превращения углеводородов сырья с образованием конечных целевых продуктов.

Цеолиты (от греч. цео — *кипящий*, литос — *камень*) представляют собой алюмосиликаты с трехмерной кристаллической структурой.

Французский ученый Поль Сабатье, о котором упоминалось выше, показал, что металлические катализаторы в мелкодисперсном состоянии проявляют высокую активность. Для повышения устойчивости мелкодисперсных металлов он первым начал использовать так называемые носители катализаторов («подложку»). В 1912 г. П. Сабатье была присуждена Нобелевская премия по химии «за предложенный им метод гидрогенизации органических соединений в присутствии мелкодисперсных металлов», который резко стимулировал развитие органической химии», включая открытие так называемой реакции Сабатье; премию разделил с ним Виктор Гриньяр. В настоящее время в промышленности «металл /носитель» — самый распространенный тип катализаторов.

Использование носителей для закрепления активной фазы позволяет:

- увеличить дисперсность активной фазы (чаще всего – металла), что повышает степень использования последней.
- стабилизировать малые частицы, т.е. предотвратить спекание их.
- экономить активное вещество.

Требования, предъявляемые к веществам, используемым в качестве носителей активной фазы:

- химическая инертность;
- механическая прочность (устойчивость к гидродинамическим нагрузкам, к истиранию);
- стабильность в условиях реакции (он должен выдерживать перегревы до 100 °С);
- удельная поверхность – обычно желательна большая, но не всегда (гидрирование ацетилена, окисление этилена в этиленоксид);
- пористость, определяемая средним размером пор и распределением объемов пор по радиусам;
- высокая теплопроводность (во избежание локальных перегревов катализатора и для обеспечения быстрого подвода или отвода тепла для экзо- и эндотермических реакций);
- доступность и дешевизна.

***Рекомендуемая литература:***

основная: [1-13];

дополнительная: [14-24].

**Тема 4. Аналитические методы исследования катализаторов, носителей и сорбентов**

***Цели и задачи занятия:***

Рассмотреть теорию и практическое применение: электронной

микроскопии, рентгенофазного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии. Изучить процесс определения кислотно-основных свойств поверхности катализатора. Рассмотреть дифференциальный термический анализ. Изучить разновидности способов определения механической прочности катализаторов. Обосновать существование природы каталитической активности, способы определения удельной поверхности твердого тела.

***Учебные вопросы по самостоятельной работе:***

1. Виды спектральных анализов для изучения структуры и состава катализаторов, носителей и сорбентов;
2. Стандартные и исследовательские методы определения химических и физико-механических свойств катализаторов и сорбентов.

***Темы докладов, сообщений, эссе:***

1. Рентгенофазный анализ в синтезе катализаторов;
2. Области применения электронной микроскопии для синтеза носителей и катализаторов;
3. Исследовательские методы определения химических и физико-механических свойств катализаторов и сорбентов;
4. Стандартные методы определения химических и физико-механических свойств катализаторов и сорбентов.

***Методические указания:***

Спектральные методы анализа структуры. Современная наука и техника немислимы без знания химического состава веществ, которые являются объектами деятельности человека. Минералы, найденные геологами, и новые вещества и материалы, полученные химиками, прежде всего характеризуются по химическому составу. Для правильного ведения технологических процессов в самых различных отраслях народного хозяйства необходимо точное знание химического состава исходного сырья, промежуточных и готовых продуктов.

Бурное развитие техники предъявляет все новые требования к методам анализа вещества. Еще сравнительно недавно можно было ограничиться

определением примесей, присутствующих в концентрации до  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  %. Появление и быстрое развитие в послевоенные годы промышленности атомных материалов, а также производства твердых, жаропрочных и других специальных сталей и сплавов потребовало повышения чувствительности аналитических методов до  $10^{-4}$ – $10^{-6}$ %, так как было установлено, что присутствие примесей даже в таких малых концентрациях существенно влияет на свойства материалов и ход некоторых технологических процессов.

В последнее время в связи с развитием промышленности полупроводниковых материалов к чистоте веществ, а следовательно, и к чувствительности аналитических методов предъявляются еще более высокие требования – необходимо определять примеси, содержание которых совершенно ничтожно ( $10^{-7}$ – $10^{-9}$  %). Конечно, подобная сверхвысокая чистота веществ нужна только в отдельных случаях, но в той или иной степени повышение чувствительности анализа стало необходимым требованием почти во всех областях науки и техники.

При производстве полимерных материалов концентрация примесей в исходных веществах (мономерах) была весьма большой – часто десятые доли и даже целое число процентов. Недавно обнаружено, что качество многих готовых полимеров очень сильно зависит от их чистоты. Поэтому в настоящее время исходные непредельные соединения и некоторые другие мономеры проверяют на присутствие примесей, содержание которых не должно превышать  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  %. В геологии все шире используются гидрохимические методы разведки рудных месторождений. Для их успешного применения необходимо определять соли металлов в природных водах при концентрации  $10^{-4}$ – $10^{-8}$  г/л и даже меньше.

Повышенные требования предъявляются в настоящее время не только к чувствительности анализа. Внедрение в производство новых технологических процессов обычно тесно связано с разработкой методов, обеспечивающих достаточно высокую скорость и точность анализа. Наряду с этим от

аналитических методов требуется высокая производительность и возможность автоматизации отдельных операций или всего анализа. Химические методы анализа далеко не всегда отвечают требованиям современной науки и техники. Поэтому все шире внедряются в практику физикохимические и физические методы определения химического состава, которые обладают рядом ценных характеристик. Среди этих методов одно из главных мест по праву занимает спектральный анализ.

Благодаря высокой избирательности спектрального анализа можно с помощью одной и той же принципиальной схемы, на одних и тех же приборах анализировать самые различные вещества, выбирая в каждом отдельном случае только наиболее благоприятные условия для получения максимальной скорости, чувствительности и точности анализа. Поэтому несмотря на громадное число аналитических методик, предназначенных для анализа различных объектов, все они основаны на общей принципиальной схеме.

В основе спектрального анализа лежит изучение строения света, который излучается или поглощается анализируемым веществом. Методы спектрального анализа делятся на эмиссионные (эмиссия – испускание) и абсорбционные (абсорбция – поглощение).

Методы исследования свойств катализаторов. Исследование катализаторов должно носить комплексный характер, обеспечивающий выявление их основных потребительских характеристик. К таковым, прежде всего, относятся активность, механическая прочность и стабильность в работе.

Результирующей и «главной» характеристикой является активность, показателем которой в зависимости от используемой методики могут быть степень превращения вещества, константа скорости реакции и просто скорость.

Существует большой набор методов, позволяющих фиксировать свойства катализаторов. Это определение химического и фазового составов. При их изучении могут быть использованы приемы «мокрой» химии, рентгенофазовый

анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная и месс - бауэровская спектроскопия, а также методы ЭПР и ЯМР.

Так как при ведении гетерогенных процессов чрезвычайно важны такие характеристики, как доступность и площадь поверхности катализаторов, то определения их представлены широким спектром методов исследования. Это измерение суммарной площади поверхности контактной массы, поверхности нанесенного металла и объема пор по адсорбции газов; определение распределения пор по размерам методом ртутной порометрии и др.

Изучение механической прочности контактных масс также многообразно и определяется гидродинамическими реакционными условиями. Если имеет место фильтрующий слой, то замеряется прочность материала на раздавливание, если кипящий слой, то определяется индекс истирания.

Этот перечень мог бы быть продолжен, так как разработка методов исследования катализаторов в настоящее время опережает их разработку. Особенно интенсивно идет развитие изучения работающего катализатора.

Наименее разработанными методами исследования катализаторов являются те, которые позволяют оценить стабильность, а следовательно, и срок службы контактных масс. В настоящее время пользуются либо экстраполяцией данных по прямой падения активности, либо проводят ускоренную высокотемпературную дезактивацию катализаторов.

***Рекомендуемая литература:***

основная: [1-13];

дополнительная: [14-24].

**Тема 5. Минеральные удобрения**

***Цели и задачи занятия:***

Изучить назначение производства минеральных удобрений. Рассмотреть технологические схемы производства минеральных удобрений. Изучить удобрения: азотные: аммиачная селитра, сульфат аммония, карбамид; калийные;

фосфорные: суперфосфат, нитрофоска, аммофос.

***Учебные вопросы по самостоятельной работе:***

1. Грануляция минеральных удобрений;
2. Материальный и тепловой баланс производства минеральных удобрений;
3. Товарная и инновационная политика в сфере производства минеральных удобрений.

***Темы докладов, сообщений, эссе:***

1. Технологии производства калийных удобрений;
2. Технологии производства азотных удобрений;
3. Технологии производства фосфатных удобрений.

***Методические указания:***

Сущность производства простого суперфосфата состоит в превращении природного фтор-апатита, нерастворимого в воде и почвенных растворах, в растворимые соединения, преимущественно в монокальцийфосфат  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Процесс разложения может быть представлен следующим суммарным уравнением:

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

Выкристаллизовавшиеся микрокристаллы сульфата кальция образуют структурную сетку, удерживающую большое количество жидкой фазы, и суперфосфатная масса затвердевает. Первая стадия процесса разложения начинается сразу после смешения реагентов и заканчивается в течение 20 – 40 мин в суперфосфатных камерах.

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



Основные процессы проходят на первых трех стадиях: смешение сырья, образование и затвердевания суперфосфатной пульпы, дозревания суперфосфата на складе.

Простой гранулированный суперфосфат – дешевое фосфорное удобрение. Однако он имеет существенный недостаток – низкое содержание основного компонента (19 – 21% усвояемого) и высокую долю балласта – сульфата кальция. Его производят, как правило, в районах потребления удобрений, так как экономичнее доставлять концентрированное фосфатное сырье к суперфосфатным заводам, чем перевозить на дальние расстояния низкоконцентрированный простой суперфосфат.

Получить концентрированное фосфорное удобрение можно, заменив серную кислоту при разложении фосфатного сырья на фосфорную. На этом принципе основано производство двойного суперфосфата.

Двойного суперфосфата – концентрированное фосфорное удобрение, получаемое разложением природных фосфатов фосфорной кислотой. Он содержит 42 – 50% усвояемого, в том числе в водорастворимой форме 27 – 42%, т. е. в 2 – 3 раза больше, чем простой. По внешнему виду и фазовому составу двойной суперфосфат похож на простой суперфосфат. Однако он почти не содержит балласта – сульфата кальция.

Двойной суперфосфат можно получать по технологической схеме, аналогичной схеме получения простого суперфосфата. Такой метод получения двойного суперфосфата носит название камерного. Его недостатками являются длительное складное дозревание продукта, сопровождающееся неорганическими выделениями вредных фтористых соединений в атмосферу, и необходимость применения концентрированной фосфорной кислоты.

Более прогрессивным является поточный метод производства двойного суперфосфата. В нем используют более дешевую неупаренную фосфорную кислоту. Метод является полностью непрерывным (отсутствует стадия длительного складского дозревания продукта).

Простой и двойной суперфосфаты содержат в легко усваиваемой растениями форме. Однако в последние годы больше внимания стало уделяться выпуску удобрений с регулируемым сроком действия, в частности долговременно действующих. Для получения таких удобрений можно покрыть гранулы суперфосфата оболочкой, регулирующей высвобождение питательных веществ. Другой путь – смешение двойного суперфосфата с фосфоритной мукой. Это удобрение содержит 37 – 38% , в том числе около половины – в быстродействующей водорастворимой форме и около половины – в медленнодействующей. Применение такого удобрения удлиняет срок его эффективного действия в почве.

В основе процесса производства аммиачной селитры лежит гетерогенная реакция взаимодействия газообразного аммиака с раствором азотной кислоты:

Химическая реакция протекает с большой скоростью; в промышленном реакторе она лимитируется растворением газа в жидкости. Для уменьшения диффузионного торможения процесса большое значение имеет перемешивание реагентов.

Реакцию проводят в непрерывно действующем аппарате ИТН (использование теплоты нейтрализации). Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, состоящий из реакционной и сепарационной зон. В реакционной зоне имеется стакан 1, в нижней части которого находятся отверстия для циркуляции раствора. Несколько выше отверстий внутри стакана размещен барботер 2 для подачи газообразного аммиака, над ним барботер 3 для подачи азотной кислоты. Реакционная парожидкостная смесь выходит из верхней части реакционного стакана. Часть раствора выводится из аппарата ИТН и поступает в донейтрализатор, а остальная часть (циркуляционная) вновь идет вниз. Выделившийся из парожидкостной смеси соковый пар отмывается на колпачковых тарелках 6 от брызг раствора аммиачной селитры и паров азотной кислоты 20%-ным раствором селитры, а затем конденсатом сокового пара. Теплота реакции используется для частичного испарения воды из реакционной смеси (отсюда и

название аппарата ИТН). Разница в температурах в различных частях аппарата приводит к более интенсивной циркуляции реакционной смеси.

Технологический процесс производства аммиачной селитры включает кроме стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком также стадии упаривания раствора селитры, гранулирования сплава селитры, охлаждения гранул, обработки гранул поверхностно-активными веществами, упаковки, хранения и погрузки селитры, очистки газовых выбросов и сточных вод.

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

Карбамид - белое кристаллическое вещество, содержащее 46,6 мас. % азота. Его получение основано на реакции взаимодействия аммиака с диоксидом углерода:

Таким образом, сырьем для производства карбамида служит аммиак и диоксид углерода, получаемый в качестве побочного продукта при производстве технологического газа для синтеза аммиака. Поэтому производство карбамида на химических заводах обычно комбинируют с производством аммиака.

Реакция – суммарная; она протекает в две стадии. На первой стадии протекает синтез карбамида:

На второй стадии происходит эндотермический процесс отщепления воды от молекулы карбамида, в результате которого и происходит образование карбамида:

Реакция образования карбамата аммония – обратимая экзотермическая реакция, протекает с уменьшением объема. Для смещения равновесия в сторону продукта ее необходимо проводить при повышенном давлении. Для того чтобы процесс протекает с достаточно высокой скоростью, необходимо повышенные температуры. Повышение давления компенсирует отрицательное влияние высоких температур на смещение равновесия реакции в обратную сторону. На практике синтез карбамида протекает при температурах 150 – 190<sup>0</sup>С и давлении 15 – 20 МПа. В этих условиях реакция протекает с высокой скоростью и практически до конца.

Разложение карбамада аммония – обратимая эндотермическая реакция, интенсивно протекающая в жидкой фазе. Для того чтобы в реакторе не происходило кристаллизации твердых продуктов, процесс необходимо вести при температурах не ниже 98<sup>0</sup>С. Более высокие температуры смещают равновесие реакции вправо и повышают ее скорость. Максимальная степень превращения карбамада в карбамид достигается при температуре 220<sup>0</sup>С. Для смещения равновесия этой реакции применяют также введение избытка аммиака, который, связывая реакцию воду, удаляет ее из сферы реакции. Однако добавить полного превращения карбамада в карбамид все же не удастся. Реакционная смесь помимо продуктов реакции (карбамида и воды) содержит также карбонат аммония и продукты его разложения – аммиак и СО<sub>2</sub>.

***Рекомендуемая литература:***

основная: [1-13];

дополнительная: [14-24].

**Тема 6. Технология производства кислот, щелочей и солей**

***Цели и задачи занятия:***

Изучить технологии производства неорганических кислот и их регенерации. Рассмотреть процессы получения и области применения азотной, серной, соляной и фосфорной кислот. процессы переработки природного газа в углеводороды высокой чистоты. Рассмотреть производство кальцинированной

соды, поташа. Изучить технологию производства щелочей.

***Учебные вопросы по самостоятельной работе:***

1. Технология регенерации отработанных кислот в вихревых аппаратах;
2. Химическая стойкость материалов к серной кислоте в химической технологии;
3. Кислоты и щелочи как катализаторы химико-технологических процессов.

***Темы докладов, сообщений, эссе:***

1. Применение неорганических кислот в качестве катализаторов процессов нефтепереработки и органического синтеза;
2. Технология регенерации неорганических кислот;
3. Производство поташа в России.

***Методические указания:***

Сернокислотная очистка – один из первых методов очистки нефтепродуктов, получивший распространение еще в конце XIX в. При обработке нефтепродукта серной кислотой удаляются смолистые примеси; разрушаются сероводород и меркаптаны; сульфиды (RSR') и дисульфиды (RSSR') растворяются в серной кислоте; непредельные соединения тоже образуют растворимые в кислоте алкилсерные кислоты (RSO<sub>2</sub>OH).

В качестве отхода сернокислотной очистки получается кислый гудрон, в который переходят удаляемые примеси. После отделения кислого гудрона нефтепродукт промывают водой и нейтрализуют щелочью.

В зависимости от условий очистки применяется кислота различной концентрации (до 96 %-й) и олеум. Расход кислоты при очистке светлых нефтепродуктов составляет 0,5–5,0 % от их веса, при очистке обычных масел – 1,5–6 %, специальных масел – до 10 %, медицинских и так называемых белых масел – до 50 % и более.

Из-за больших потерь нефтепродуктов при сернокислотной очистке, дороговизны кислоты и образования обременительных отходов использование этого метода сокращается. Он сохраняет значение лишь для очистки масел.

Кислые гудроны, получаемые в результате сернокислотной очистки, содержат кроме органической части, представляющей собой смесь смолистых веществ, продуктов полимеризации непредельных углеводородов и компонентов целевого продукта, также свободную, не использованную в процессе очистки серную кислоту. Способы утилизации кислых гудронов: 1) переработка кислого гудрона в серную кислоту; 2) получение из кислого гудрона битума; 3) переработка кислого гудрона методом коксования с получением  $\text{SO}_2$  и высокосернистого кокса, используемого в цветной металлургии и химической промышленности; 4) использование серной кислоты, получаемой в результате отстаивания кислого гудрона, для производства железного купороса, сульфата аммония и других отраслях промышленности. Получаемый при очистке серным ангидридом маловязкого дистиллята маслорастворимые сульфонаты используют при изготовлении эмульсионных масел; сульфонаты, выделенные при очистке высоковязких дистиллятов - при получении моющих присадок к маслам.

Серная кислота и фтористоводородная кислота используются как катализаторы в процессах алкилирования.

Процесс алкилирования изобутана олефинами, преимущественно бутиленами, разработанный с применением в качестве катализатора серной кислоты и позднее фтористого водорода, был быстро внедрен в промышленность. Первые промышленные установки сернокислотного алкилирования были введены в эксплуатацию в конце 30-х годов, а фтористоводородного алкилирования — в 1942 г. Целевым продуктом процесса был вначале исключительно компонент авиационного высокооктанового бензина, и лишь в послевоенные годы алкилирование стали использовать для улучшения моторных качеств товарных автомобильных бензинов.

Для алкилирования обычно применяют серную кислоту (96-98 %). При дальнейшем увеличении концентрации кислоты возрастает роль процессов окисления и сульфатирования углеводородов. Снижение концентрации кислоты

уменьшает ее активность в реакции алкилирования, а так как растворимость алкенов в серной кислоте значительно больше растворимости изобутана, существенно возрастает скорость полимеризации алкенов. Кроме того, разбавление кислоты создает опасность коррозии оборудования. Снижение концентрации (и, следовательно, активности) серной кислоты в ходе процесса обусловлено разбавлением водой, содержащейся в сырье и образующейся за счет частичного окисления углеводородов, и в меньшей степени — продуктами окисления и сульфатирования. Расход серной кислоты в побочных процессах составляет 100-160 кг на 1 т алкилата.

Обезвреживание и утилизацию отработанной серной кислоты возможно производить следующими способами: нейтрализацией растворов или их огневым обезвреживанием без использования образующихся продуктов; использованием (возможно после предварительного упаривания) загрязненных растворов в других технологических процессах; регенерацией отходов с получением товарной серной кислоты.

В зависимости от состава отработанной кислоты применяют различные методы регенерации (термическое расщепление, экстрагирование органических примесей, адсорбцию, каталитическое окисление пероксидом водорода, коагулирование, выпаривание и др.).

Окислительный метод не нашел широкого распространения ввиду высокой стоимости используемых окислителей, их пожаро- и взрывоопасности, образования дополнительных высокотоксичных отходов, а также трудностей, возникающих при аппаратурном оформлении процесса.

К недостаткам адсорбционных методов регенерации отработанной серной кислоты с использованием твердых поглотителей относится невысокая степень очистки в одну операцию и трудности регенерации адсорбента. В связи с этим метод адсорбции также применяется весьма ограниченно.

При коагуляции используют специальные вещества — коагулянты. В качестве них могут применяться поверхностно-активные вещества (ПАВ), у

которых нет электролитических свойств, электролиты органического и неорганического происхождения, а также гидрофильные высокомолекулярные соединения и коллоидные растворы ПАВ.

Однако метод коагуляции имеет существенные недостатки: требует применения сложных очистных сооружений, большого количества реактивов, длительного времени обработки.

Одним из способов переработки отработанной серной кислоты является использование ее в качестве сырья для получения минерального удобрения – сульфата аммония. Сложность данной технологии заключается в экстракции органических соединений из полученных продуктов. Это обусловлено тем, что содержащиеся в отработанной серной кислоте летучие с паром органические продукты хорошо растворимы в воде, растворе сульфата аммония и не выделяются из раствора при разбавлении кислоты водой и нейтрализации ее аммиаком.

Наиболее популярный в России способ регенерации серной кислоты – огневой, при котором происходит высокотемпературное расщепление. Метод универсален и высокоэффективен.

При огневом методе используется концентрированная серная кислота, поэтому предварительно проводят упаривание отработанной кислоты до необходимой концентрации, а затем серная кислота распыляется в реакторе над горящим топливом. Туда же через воздухоподогреватель подаётся воздух. Образующийся сернистый газ очищается от пыли и сернокислотного тумана, сушится и поступает в узел получения кислоты. На выходе получается продукция высокого качества, на треть снижающая затраты по производству того же вещества напрямую из серы.

Огневая регенерация предназначена для извлечения из отходов какого-либо производства реагентов, используемых в этом производстве, или восстановления свойств отработанных реагентов или материалов. Эта



разновидность огневого обезвреживания обеспечивает не только природоохранные, но и ресурсосберегающие цели.

Установка регенерации отработанной серной кислоты (РОСК) с установки сернокислотного алкилирования обеспечивает непрерывную регенерацию этого отхода с получением свежей серной кислоты, вновь вовлекаемой в технологический процесс установки сернокислотного алкилирования по закрытой схеме, что исключает ее привлечение со стороны и снижает экологические риски.

На установке РОСК образуются отработанные промышленные и компрессорные масла, ртутные и люминесцентные лампы, отработанные ртутьсодержащие трубки, шлам пиррофорных отложений из аппаратов и трубопроводов, отработанный ванадий содержащий катализатор, обтирочный материал (содержание масел менее 15%), минеральные отходы от газоочистки (пыль от электростатического осадителя), керамические седла, потерявшие потребительские свойства, отработанные электрические лампы накаливания, уличный смет.

При утилизации отработанной серной кислоты процесса сернокислотного алкилирования изоалканов алкенами возможно использовать отработанную серную кислоту для получения сульфатов натрия и аммония.

Методы производства поташа. Лишь некоторые из многих способов получения поташа нашли практическое применение.

Один из старых способов — извлечение поташа из растительной золы — почти полностью потерял прежнее свое значение вследствие недостаточной экономичности. В ряде стран (ГДР, Чехословакия, Польша, Италия и др.) существует производство поташа из бардяного угля (продукта коксования упаренной паточно-спиртовой барды). Бардяной уголь содержит около 60 %  $K_2CO_3$ , но наряду с углекислым калием в нем находятся сода, сернокислый и хлористый калий и др.

Поташ можно выделять и из золы, получаемой после выпарки и полного сжигания паточно-спиртовой барды.

Производство поташа из золы растений, бардяного угля и золы, овечьего пота имеет сейчас лишь местное значение. В настоящее время поташ вырабатывают главным образом из минерального сырья. В России его производят при комплексной переработке нефелинов. При этом получают глинозем, цемент и содо-поташные растворы, перерабатываемые на соду и поташ. В небольших количествах поташ получают из озерной рапы.

За рубежом наиболее распространены способы получения поташа из хлорида калия — электролитический, заключающийся в карбонизации раствора едкого кали, полученного электролизом хлорида калия, и аминовый, аналогичный аммиачному способу получения соды, но с заменой аммиака различными аминами. Эти способы дорогие, стоимость продукта высока и поэтому его вырабатывают в небольших количествах.

Хлорид калия можно переработать в поташ магниальным способом Энгеля-Прехта. Он заключается в карбонизации под давлением (5-18 ат) суспензии активного карбоната магния в растворе хлорида калия.

Образующуюся двойную соль Энгеля, отделенную от маточного раствора, разлагают при нагревании водой или суспензией гидроокиси магния — получают раствор поташа, перерабатываемый на твердый продукт, и магнезию, возвращаемую в процесс. В настоящее время этот способ, позволяющий получать весьма чистый поташ, имеет ограниченное применение (в России не применяется) вследствие своей сложности, связанной главным образом с обеспечением условий образования активного карбоната магния.

Для получения легко фильтрующейся соли Энгеля и более полного использования магния рекомендуют заменить  $\text{CO}_2$  бикарбонатом натрия. Вместо  $\text{KCl}$  можно использовать содо-поташные щелока, подвергаемые карбонизации в присутствии  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Из хлорида калия можно получать поташ через кремнефторид калия одновременно с фторидом натрия.

Поташ производят переработкой природного сернокислого калия формиатным способом. Известны и другие способы получения поташа, например, способ Леблана, цианамидный, бариевый (из сульфата калия), но на практике они не используются.

***Рекомендуемая литература:***

основная: [1-13];

дополнительная: [14-24].

## ЛИТЕРАТУРА КО ВСЕМ ТЕМАМ

**Основная:**

1. Ильин, А.П. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов [Элек-тронный ресурс] / А.П. Ильин, В.Ю. Прокофьев. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2004. — 316 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4470>. — Загл. с экрана.

2. Лыгина, Т.З. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов [Электронный ресурс] : монография / Т.З. Лыгина, О.А. Михайлова, А.И. Хацринов, Т.П. Конюхова. — Электрон. дан. — Казань : КНИТУ, 2009. — 120 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13339>. — Загл. с экрана.

3. Смолич, А.К. Химическая стойкость материалов в средах нефтехимии и нефтепереработки. Справочник. Том1. Абсорбент бутадиена — Кислота серная [Электронный ресурс] : справочник / А.К. Смолич, В.В. Бурлов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : НОТ, 2012. — 392 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4282>. — Загл. с экрана.

4. Смолич, А.К. Химическая стойкость материалов в средах нефтехимии и нефтепереработки. Справочник. Том 2. Кислота соляная — Эфир диэтиловый [Электронный ресурс] : справочник / А.К. Смолич, В.В. Бурлов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : НОТ, 2012. — 384 с. — Режим досту-па: <https://e.lanbook.com/book/4283>. — Загл. с экрана.

5. Ильин, А.П. Современные проблемы химической технологии неорганических веществ [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.П. Ильин, А.А. Ильин. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2011. — 133 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4522>. — Загл. с экрана.

6. Ченская, В.В. Теоретические основы технологии неорганических веществ [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.В. Ченская, Т.Г. Черкасова, Е.В. Цалко. — Электрон. дан. — Кемерово : КузГТУ имени Т.Ф. Горбачева, 2010. — 203 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/6646>. — Загл. с экрана.

7. Ильин, А.П. Производство азотной кислоты [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.П. Ильин, А.В. Кунин. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2013. — 256 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/12999>. — Загл. с экрана.

8. Шевченко, Т.М. Химическая технология неорганических веществ. Основные производства [Электронный ресурс] : учебное пособие / Т.М. Шевченко, А.В. Тихомирова. — Электрон. дан. — Кемерово : КузГТУ имени Т.Ф. Горбачева, 2012. — 195 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/6649>. — Загл. с экрана.

9. Ахметов, Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. Книга 1 [Электронный ресурс] : учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Ахметова, Л.Г. Гайсин, Л.Т. Ахметова ; под ред. Т.Г. Ахметова. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2017. — 688 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/92998>. — Загл. с экрана.

10. Ахметов, Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. Книга 2 [Электронный ресурс] : учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Ахметова, Л.Г. Гайсин, Л.Т. Ахметова ; под ред. Т. Г. Ахметова. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2017. — 536 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/89935>. — Загл. с экрана.

11. Хуснутдинов, В.А. Производство кальцинированной соды [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.А. Хуснутдинов, Р.Т. Порфирьева. — Электрон. дан. — Казань : КНИТУ, 2007. — 94 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13321>. — Загл. с экрана.

12. Козадерова, О.А. Технология минеральных удобрений [Электронный ресурс] : учебное пособие / О.А. Козадерова, С.И. Нифталиев. — Электрон. дан. — Воронеж : ВГУИТ, 2014. — 183 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/72918>. — Загл. с экрана.

13. Халитов, Р.А. Технология регенерации отработанных кислот в вихревых аппаратах [Электронный ресурс] : монография / Р.А. Халитов, А.Ф. Махоткин. — Электрон. дан. — Казань : КНИТУ, 2015. — 384 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/102108>. — Загл. с экрана.

### **Дополнительная:**

14. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки [Электронный ресурс] : учебник / В.М. Потехин, В.В. Потехин. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 896 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/53687>. — Загл. с экрана.

15. Ильин, А.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.П. Ильин, С.П. Кочетков, Н.Н. Смирнов. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2007. — 304 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4472>. — Загл. с экрана.

16. Нестерова, Е.В. Общая химическая технология: Кинетика химических процессов. Химические реакторы [Электронный ресурс] : учебное пособие / Е.В. Нестерова. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : СПбГЛТУ, 2013. — 92 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/45521>. — Загл. с экрана.

17. Овчинников, Л.Н. Грануляция минеральных удобрений взвешенном слое [Электронный ресурс] : монография / Л.Н. Овчинников. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2010. — 168 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4476>. — Загл. с экрана.

18. Козадерова, О.А. Расчеты материальных и тепловых балансов в технологии минеральных удобрений [Электронный ресурс] : учебное пособие / О.А. Козадерова, С.И. Нифталиев. — Электрон. дан. — Воронеж : ВГУИТ, 2018. — 55 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/106901>. — Загл. с экрана.

19. Пугачев, В.М. Химическая технология [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.М. Пугачев. — Электрон. дан. — Кемерово : КемГУ, 2014. — 108 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/61425>. — Загл. с экрана.

20. Баранов, Д.А. Процессы и аппараты химической технологии [Электронный ресурс] : учебное пособие / Д.А. Баранов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2018. — 408 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/98234>. — Загл. с экрана.

21. Овчинников, Л.Н. Капсулирование минеральных удобрений во взвешенном слое [Элек-тронный ресурс] : монография / Л.Н. Овчинников. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2011. — 140 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4531>. — Загл. с экрана.

22. Власова, С.Г. Основы химической технологии стекла [Электронный ресурс] : учебное по-собие / С.Г. Власова. — Электрон. дан. — Екатеринбург : УрФУ, 2013. — 108 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/98385>. — Загл. с экрана.

23. Ананьев, В.А. Химические основы современных окислительных технологий на основе озона очистки сточных вод [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.А. Ананьев, В.Л. Ананьева. — Электрон. дан. — Кемерово : КемГУ, 2012. — 148 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/44306>. — Загл. с экрана.

24. Козловский, З.А. Технология ремонта и основы технической диагностики химического оборудования [Электронный ресурс] : учебное пособие / З.А. Козловский, И.А. Повтарев. — Элек-трон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2017. — 148 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/107410>. — Загл. с экрана.