

Лекція 7

Технологія зв'язаного азоту.

Зв'язаний азот та його значення.

Азот відіграє винятково важливу роль у природі і житті людини. Він входить до складу всіх живих організмів і бере участь в основних біохімічних процесах. У складі білків азот утворює найважливіші поживні речовини для тварин і людини. Дуже велике значення має азот в життєдіяльності рослинного і тваринного світу. Сполуки азоту широко використовуються у виробництві проміжних продуктів і барвників, для виготовлення пластичних мас, хімічних волокон, медикаментів, фото кіноматеріалів та ін. Сполуки азоту мають велике значення у виробництві вибухових речовин і запалювальних засобів. У земній корі міститься порівняно велика кількість азоту (0,04%), який входить до складу кам'яного і бурого вугілля, торфу та інших речовин.

Над одним гектаром землі у повітрі знаходиться біля 80 000 т азоту, що в мільйон разів більше тієї кількості, яка виноситься з ґрунту врожаєм з 1 га за рік. Проте азот дуже стійка речовина, в синтезі білків у рослинних і тваринних організмах бере участь не елементарний азот, а зв'язаний, тобто його хімічні сполуки. Доступні для промислового використання поклади азотних сполук (натрієва селітра) знайдено тільки на узбережжі Чилі та у Південній Африці. Порівняно невеликі кількості зв'язаного азоту добувають при коксуванні вугілля. Природні поклади азоту не можуть задовольнити безперервно зростаючі потреби в азотних добривах та інших азотовмісних сполуках.

Атмосферний азот зв'язується у природі різними способами, збагачуючи ґрунт азотними сполуками, однак і це не може перекрити втрати азоту з ґрунту, що виноситься рослинами. Тому великого значення набули мінеральні азотні добрива, які виробляють переважно синтезом аміаку з наступним перетворенням його в амонійні солі, солі азотної кислоти та аміді. Крім того аміак також застосовують, як добриво.

Методи зв'язування атмосферного азоту.

Синтез сполук азоту з вільного атмосферного азоту може здійснюватися трьома методами:

1. дуговим методом;
2. ціанамідним методом;
3. аміачним методом.

Дуговий метод полягає в тому, що при високій температурі азот з'єднується з киснем по рівнянню:



Рівноважні виходи NO з повітря за експериментальними даними дорівнюють:

Температура, °С	1500	1800	2400
Вихід NO, %	0,325	0,72	3,24

З цих даних видно, що NO утворюється лише при дуже високих температурах і до того ж вихід його невисокий.

Швидкість утворення оксиду азоту(II) при температурі понад 2400⁰C досить висока, рівновага встановлюється майже миттю. Зворотна реакція—дисоціація NO—відбувається з великою швидкістю три температурі понад 1500⁰C.

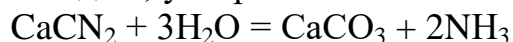
З цього видно, що як з термодинамічного так і з кінетичного боку умови для технічного здійснення процесу зв'язування атмосферного азоту окисленням його за допомогою електричної дуги важкі і неекономічні.

Внаслідок значних втрат тепла розхід енергії на промислових установках досягав 60 тис. кВт-год на 1 т зв'язаного азоту. Побудовані і працюючі по цьому способу заводи не змогли витримати конкуренції заводів синтетичного аміаку і були закриті. Однак, так як для зв'язування азоту шляхом окислення не потрібно іншої сировини, крім повітря і одержується зразу оксид азоту(II), який легко можна переробити в азотну кислоту і її солі, цей метод представляє інтерес. Основним завданням є зниження розходу енергії.

Ціанамідний метод полягає в тому, що тонко подрібнений карбід кальцію при температурі біля 1000⁰C взаємодіє з азотом по рівнянню:



Далі CaCN₂ взаємодіє з водою, утворюючи аміак:

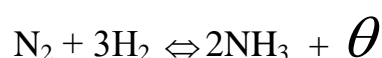


Досі витрата енергії на зв'язування 1 т N₂ ціанамідним способом досить велика і досягає 10-13 тис. кВт-год. Проте незважаючи на це, CaCN₂ добувають саме цим способом, оскільки він є цінним азотним добривом і вихідним продуктом для добування багатьох неорганічних і органічних азотних сполук.

Аміачний метод зв'язування атмосферного азоту має величезні переваги порівняно з дуговим і ціанамідним способами. Витрата енергії на 1 т зв'язаного азоту у вигляді NH₃ становить 4-5 тис. кВт-год., враховуючи і паливо для виробництва водню. Економічні переваги методу зв'язування азоту у вигляді NH₃ настільки великі, що цей метод за короткий час витіснив усі інші і набув великого поширення.

Тепер основна кількість NH₃ йде на виробництво HNO₃, твердих і рідких азотних добрив, соди, на синтез багатьох сполук, полімерів, вибухових речовин і т.п. Аміак застосовують як холодильний агент і для азотування сталей, для створення інертного середовища і в різних синтезах.

Синтез аміаку протікає по рівнянню



Для синтезу аміаку необхідно мати азот і водень (азотоводнева суміш) у співвідношенні N₂ : H₂ = 1:3.

У виробництві аміаку азот, необхідний для азотоводневої суміші одержують з повітря двома принципово різними способами:

1. Фізичним розділенням повітря на N_2 і O_2 ;
2. Сумісно з одержанням водню, шляхом зв'язування всього кисню повітря у вигляді CO_2 і наступному відділенні CO_2 від азотоводневої суміші
Джерелом водню є метан, насичені вуглеводні, водяний і напівводяний газ, коксовий газ, вода.

Виробництво водню, азоту, кисню.

Водень, азот і кисень—вихідні речовини для синтезу найважливіших хімічних продуктів: NH_3 , HNO_3 та багатьох органічних речовин. Ці газы застосовують в окислювально-відновних процесах, для створення середовища, інтенсифікації технологічних процесів, досягнення високих температур та ін.

Водень застосовують також для гідрування твердого і рідкого палива, перетворення рідких жирів у тверді, для досягнення високих температур при зварюванні і різанні металів, для різних синтезів, водень також входить до складу синтез-газу та ін.

Азот використовують для синтезу NH_3 , для виробництва ціанаміду кальцію, створення інертного середовища, для азотування сталей, гасіння пожеж та ін.

Кисень використовують у процесах окислення для газифікації твердого палива, при конверсії, для інтенсифікації металургійних процесів, досягнення високих температур та ін.

Виробництво водню.

Методи виробництва водню поділяють на хімічні, фізичні і електрохімічні. В промисловості водень добувають наступними методами:

1. конверсією оксиду вуглецю, водяного або напівводяного газів, добутих газифікацією твердого або рідкого палива;
2. конверсією метану природного газу або його гомологів з наступною конверсією оксиду вуглецю;
3. крекінгом метану;
4. розділенням коксового газу способом глибокого охолодження;
5. електролізом води або розчину натрій хлориду;
6. залізо паровим методом.

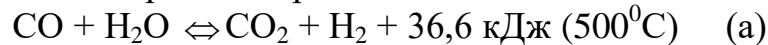
Добування водню конверсією водяного газу.

Напівводяний і водяний газ, а також газ після конверсії метану мають наступний склад (у об'ємних %):

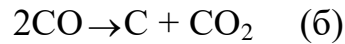
Найменування газу	Компоненти газу						
	CO	H ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	H ₂ S
Напівводяний газ	34	37	22	6	0,5	0,5	—
Водяний газ	38	50	5	6	0,5	0,2	0,3
Газ після конверсії CH ₄	24,7	74,1	—	—	0,6	0,6	—

З газових сумішей, які містять CO, добувають водень, проводячи реакцію конверсії CO водяною парою. Генераторний (водяний або напівводяний) газ

та газ після конверсії CH_4 містять від 20 до 40% CO . Він взаємодіє з водяною парою за зворотно екзотермічною реакцією:



Потім газову суміш очищають від CO_2 та інших небажаних для синтезу NH_3 домішок. При певних умовах ця реакція супроводжується побічними реакціями, при яких утворюється сажа і метан:



Значення констант рівноваги реакції (а) $K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}$ при різних

температурах

$t^\circ\text{C}$	K_p	$t^\circ\text{C}$	K_p	$t^\circ\text{C}$	K_p	$t^\circ\text{C}$	K_p
100	$3,42 \cdot 10^{-4}$	400	0,0794	700	0,636	1000	1,67
200	$3,83 \cdot 10^{-3}$	500	0,204	800	0,912	1200	2,49
300	$2,23 \cdot 10^{-2}$	600	0,411	900	1,29	1400	3,33

показує, що навіть при $400\text{-}500^\circ\text{C}$, коли швидкість реакції достатня, константа рівноваги реакції (а) наближається до 0,1-0,2, що свідчить про трудність зрушення рівноваги. Разом з тим бажано, щоб азотоводнева суміш мала якнайменше CO , який дуже важко вилучити і який заважає синтезу NH_3 .

В реакції конверсії, яка відбувається без зміни об'єму, не можна змістити рівновагу підвищенням тиску: це тільки прискорить процес. Тому для зміщення рівноваги застосовують великий надлишок водяної пари або ж систематично видаляють CO_2 . Як показало вивчення процесу, навіть при шестикратному надлишку водяної пари в сухій азотоводневій суміші залишається ще близько 2% CO .

Реакція між CO і водяною парою є гетерогенно-газовою каталітичною реакцією, яка відбувається за участю каталізаторів: оксидів Fe , Cr , Ni , Cu , Co , Mn , Zn , Mg , V та ін. Найбільш поширені в промисловості каталізатори на основі оксидів заліза з домішкою активаторів—оксидів Cr , Al , K та Mn . Каталізатори на основі оксидів Co , Ni , Cu мають високу продуктивність навіть при нижчих температурах, але вони дуже чутливі до отрут—сірчистих сполук, які є в газових сумішах, а також дорожчі ніж каталізатори на основі заліза. На залізних каталізаторах при зниженні температури і зменшенні надлишку водяної пари стає добре помітною шкідлива побічна реакція (б) з утворенням сажі, яка осідає на поверхні каталізатора.

При підвищенні тиску стає помітною побічна реакція (в). Тому при використанні каталізаторів на основі заліза підвищення тиску не бажане.

Отрути для каталізаторів—сірчисті сполуки, фосфін, силан тощо. Залізний каталізатор отрується сірчистими сполуками тимчасово, а кобальтовий—незворотньо. Органічні сполуки сірки реагують з водяною парою і утворюють на каталізаторі сірководень:



Отруєння каталізатора цими сполуками має такий самий характер, як і отруєння сірководнем, тому газову суміш треба завжди ретельно очищати від сірчистих сполук.

Низькотемпературний цинкхромовомідний каталізатор, на якому процес відбувається при 250-300⁰С, при цьому залишковий вміст СО становить 0,2-0,4%, дуже чутливий до сірчистих сполук і потребує особливо ретельної очистки газів. Для оборотних екзотермічних процесів, яким є конверсія СО, оптимальна температура знижується із зростанням ступеня перетворення СО в СО₂. Разом з тим температура в зоні каталізатора підвищується, якщо не відводити тепла реакції. Для усунення цього процес конверсії проводять у два ступені в конвекторі поличного типу із зниженням температури завдяки випаровування води між полицями. Вибір технологічної схеми добування водню залежить від способу, яким досягається найбільший вихід. Як правило, технологічний процес проводять з великим надлишком водяної пари. Поряд з цим для досягнення високого виходу водню можна вилучати СО₂ під час процесу за рахунок каталізатора, наприклад MgO, який здатний зв'язувати утворюваний внаслідок реакції СО₂.

Чистий водень добувають з суміші водяного газу і водяної пари, а азото-водневу суміш для синтезу аміаку з напівводяного газу або з суміші водяного і повітряного генераторних газів, у якому відношення суми Н₂ і СО до N₂ близьке до 3:1 у реакційному апараті—конверторі. У конверторах газ (СО) охолоджується і додатково насичується водяною парою при випарюванні води у випалювачі, який розміщений між шарами окисно залізного каталізатора і представляє собою полку з інертною насадкою, на яку форсунками розбризкується вода.

Незважаючи на посилення побічних реакцій, конверсію проводять під тиском 9,8-29,4•10⁵ Па. При цьому збільшується швидкість реакції і створюється можливість до деякої міри знизити температуру і зменшити витрату водяної пари, а також зменшити об'єм апаратури.

Конверсію СО проводять по двохступеневій схемі, де на першій стадії газова суміш (водяний газ, напівводяний чи інший) насичується водяною парою у співвідношенні 1:1 і нагрівається до температури 75-80⁰С, далі на II ступені до насичується водяною парою до співвідношення 1:7,5, нагрівається до температури 400-450⁰С і подається у конвектор, де проходить через 4 нари каталізатора, охолоджуючись при цьому за допомогою випаровуючої води.

По даній схемі окислення вуглецю складає приблизно 96% від рівноважної, суха газова суміш містить біля 2,5%СО.

Недоліками схеми є громіздкість, недостатня продуктивність каталізатора, великий розхід пари. Ці недоліки обумовлені відхиленням температурного режиму в реакційному апараті від оптимального

Із загальної кількості водяної пари, яка міститься в парі газовій суміші, біля 50% одержується в башті сатураторі, 10% одержується в контактному апараті шляхом випарювання конденсату і 40% вводиться у систему ззовні. З оксидом вуглецю реагує біля 28% водяної пари, яка міститься у парі.

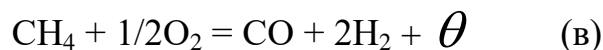
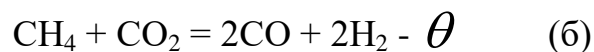
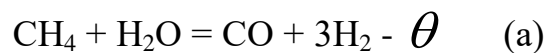
Подальшого покращення основних показників процесу—підвищенню степені окислення CO і зниження розходу пари—можна досягнути, застосовуючи більш активні низькотемпературні каталізатори. Суттєве значення має також чистота газів, поступаючи на каталізатор.

Описаний спосіб виробництва широко поширений у промисловості; на його долю приходиться в даний час біля 50% світового виробництва водню. Особливо важливо, що цим способом газу, придатні для синтетичних виробництв, можна одержувати із місцевих видів палива.

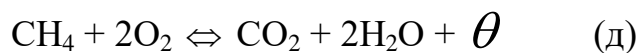
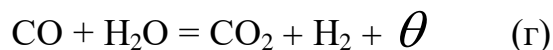
Добування водню конверсією метану.

Аналіз техніко-економічних показників виробництва синтетичного аміаку при використанні різних видів сировини показує, найнижчих собівартості і капіталовкладень досягають при використанні продуктів переробки природного газу. Тому тепер виробництво водню методом конверсії вуглеводневих газів набуває великого значення, оскільки ресурси природного і попутного газів надзвичайно високі.

Конверсію CH_4 різними окислювачами можна зобразити такими рівняннями реакцій:

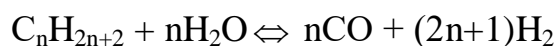


CH_4 та CO можуть також частково окислюватись до CO_2 за схемами:



Реакції окислення гомологів метану аналогічні.

В загальному вигляді взаємодія гомологів метану з водяною парою виражається рівнянням:



Як видно з рівнянь спочатку добувають суміш CO і H_2 , потім CO зазнає конверсії водяною парою з утворенням H_2 і CO_2 . В таблиці наведеній нижче подано рівноважний стан газової суміші, яка утворюється за реакцією (а), коли реагуючі компоненти відповідають стехіометричному складу і процес відбувається при атмосферному тиску.

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Склад газової суміші, об'ємні %.			
	CH_4	H_2O	CO	H_2
727	5,08	5,08	22,46	67,38
827	1,71	1,71	24,14	72,44
927	0,64	0,64	24,68	74,07

Як видно з таблиці, для того щоб в рівноважних умовах відбулася практично повна конверсія CH_4 , температура реакції повинна бути трохи більшою за 927°C . Достатня швидкість реакції спостерігається при температурі 1350°C і вище. Враховуючи те, що в умовах виробництва

ендотермічний процес при високих температурах проводити важко, конверсію CH_4 здійснюють на каталізаторі з надлишком водяної пари.

У промисловості застосовують три основні способи конверсії CH_4 :

1. Каталітичну парову конверсію;
2. Каталітичну парокисневу або парокисневоповітряну конверсію;
3. Високотемпературну (некаталітичну) конверсію киснем або повітрям збагаченим киснем.

В основу цих трьох способів конверсії CH_4 покладено реакції (а), (б), (в). Реакції (а) і (б) ендотермічні, а реакції парокисневої і парокиснеповітряної конверсії метану—екзотермічні.

В промисловості каталітичні процеси парокисневої і парокиснеповітряної конверсії, залежно від активності каталізатора, вмісту сірки у вихідному газі та CH_4 в кінці процесу проводять при температурі $800-1000^\circ\text{C}$ з застосуванням тиску і нікелевого каталізатора. Високотемпературну кисневу і киснево повітряну конверсії метану проводять при температурі $1275-1400^\circ\text{C}$ без каталізатора.

Враховуючи те, що температура каталітичних реакцій при конверсії CO перебуває в межах $400-500^\circ\text{C}$, після конверсії CH_4 проводять конверсію CO в іншому апараті і з іншим каталізатором. Для конверсії CO найефективнішими є залізо оксидні каталізатори з домішками активаторів на основі Cr , Pb , Mg , Cu та інших металів; вони працюють при температурах $425-450^\circ\text{C}$ і співвідношенні пара-газ, рівному 3:1.

У промисловості застосовують також процеси каталітичної конверсії під тиском до $30 \cdot 10^5$ Па, каталітичну парокисневу і парокиснеповітряну конверсії природного газу та ін. В останньому процесі витрата кисню з розрахунку на 1 т NH_3 на 40% менша, оскільки використовується також кисень повітря.

Виробництво водню розділенням коксового газу.

З розвитком техніки глибокого охолодження стало можливим розділення коксового газу методом фракційної конденсації.

Залежно від якості вугільної шихти і умов коксування коксовий газ після відокремлення аміаку, сирого бензолу і смоли (оборотний газ) має приблизно такий склад (об. %):

Водень (H_2)	- 55-61	Вуглекислий газ (CO_2)	- 2-4
Метан і етан (CH_4 і C_2H_6)	- 24-28	Азот (N_2)	- 2-7
Олефіни (етилен C_2H_4 , пропілен C_3H_6)	- 1,5-3,0	Кисень (O_2)	- 0,3-0,5
алізо пар вуглецю (CO)	6-9	Сірководень (H_2S)	- 0,2-1,2

Крім того, оборотний газ містить невеликі кількості органічних сполук сірки, бензолу, нафталіну, ціаністоводневої кислоти, ацетилену та моно оксиду азоту.

У хімічній промисловості коксовий газ є джерелом добування H_2 для синтезу NH_3 і ряду органічних продуктів. Вуглеводні етиленової фракції

використовують для синтезу поліетилену, етилену, дивінілу, етиленгліколю, ізопропілбензолу, дихлоретану та інших цінних органічних продуктів. Сірководень, який виділяють при очищенні коксового газу, використовують для виробництва сірчаної кислоти або сірки.

Залежно від складу оборотного коксового газу водень або азотоводневу суміш з коксового газу можна добути двома способами:

- Розділенням газової суміші при низьких температурах;
- Конверсією вуглеводневих газів.

При наявності великої кількості коксового газу водень доцільно вилучати низькотемпературним розділенням газової суміші. При цьому добувають цінну продукцію: етиленову фракцію, газовий залишок— CH_4 і CO , які використовують на металургійних заводах як паливо.

Конверсійний метод переробки коксового газу дає можливість збільшити вихід водню, проте для цього треба добре очищати газ від сірчистих сполук, внаслідок чого втрачається олефінова фракція.

Розділення коксового газу при низьких температурах ґрунтується на великій різниці температур кипіння компонентів газової суміші і застосовується, в основному, при добуванні водню.

Водень	-252,8	} Це найважливіші складові коксового газу
Азот	-195,7	
Монооксид вуглецю	-191,5	
Метан	-161,4	

Очищений від бензолу, нафталіну, оксидів азоту, аміаку, ціаністих і сірчистих сполук, вуглекислого газу і водяної пари коксовий газ надходить на розділюючу установку. Практично для розділення коксового газу глибоким охолодженням користуються методом фракційної конденсації. Крім водню з коксового газу вилучають ще 3-4 фракції.

Технологічний процес розділення коксового газу складається з таких операцій:

1. очищення коксового газу від нафталіну, сірководню, оксидів азоту і водяної пари;
2. стиснення газу до $(12-13) \cdot 10^5$ Па;
3. виділення бензолу виморожуванням;
4. виділення вуглекислого газу;
5. охолодження до -45°C ;
6. глибоке охолодження і фракційна конденсація;
7. промивка газу рідким азотом.

Газова суміш—коковий газ—охолоджується в аміачних холодильниках до -45°C , звільняється при цьому від водяної пари і надходить в установку для розділення коксового газу методом фракційної конденсації.

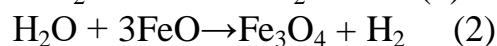
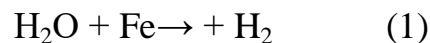
Промивання рідким азотом дає можливість глибоко очистити водень від таких домішок як CH_4 , CO , O_2 , замість того, щоб охолоджувати до -210°C .

Змішуванням метанової фракції, монооксиду карбону і етиленової фракції коксового газу, утворюють “багатий газ” з теплотворною здатністю 25140 кДж/м³, який використовують як паливо. Крім того метанову і етиленову фракції використовують в органічному синтезі. Треба мати на увазі, що в газовій суміші є оксиди азоту і тому можливе утворення вибухо-небезпечних сумішей.

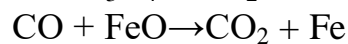
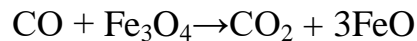
Залізопаровий метод виробництва водню.

Цей спосіб застосовують на заводах по гідрогенізації жирів і на деяких заводах синтезу аміаку.

Суть методу полягає в тому, що водень відновлюється залізом і його закисом



Для відновлення заліза з утворених оксидів застосовують водяний газ. При цьому протікають реакції, представлені рівняннями 1 і 2, у зворотному напрямку, а також реакції між оксидами заліза і оксидом вуглецю



Отже процес являється періодичним.

Відновлення водню (рівняння 1 і 2) протікає з виділенням тепла. У відповідності з цим зі зниженням температури рівновага зміщується в сторону утворення водню. При температурі 700⁰С, необхідної для протікання процесу з достатньою швидкістю, у рівноважній суміші міститься 63%водню, якщо реакція йде по рівнянню 1 і 40,9%--якщо вона протікає по рівнянню 2. Отже, водяна пара використовується при цьому неповністю. При зворотному процесі—відновлення водню—водяний газ також по умовах рівноваги використовується не повністю.

Технологічний процес ведуть у три стадії. На I-ій стадії відбувається відновлення заліза водяним газом. На II-ій стадії апарат продувають водяною парою для видалення залишків водяного газу. На III-ій стадії одержують водень. Продукт забруднений домішками, які попадають в нього з водяного газу. Крім того, сірчисті сполуки, які містяться в залізній руді, утворюють при взаємодії з водяною парою сірководень і інші сполуки. Якщо газ застосовується для синтезу аміаку, він повинен бути ретельно очищений.

Періодичність процесу, великий розхід водяного газу, необхідність очистки водню—все це робить залізо паровий метод неекономічним для виробництв, які споживають великі кількості водню і які пред’являють до нього високі вимоги у відношенні чистоти.

Крекінг метану.

При протіканні реакції $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2 - Q$ при атмосферному тиску, вміст водню в рівноважній суміші змінюється з підвищенням температури наступним чином:

Температура, ⁰ С	600	800	1000	1200
Вміст H ₂ , %	66,5	91,3	97,4	99,0

У відсутності каталізаторів реакція протікає з помітною швидкістю тільки при температурі вище 650°C . При застосуванні каталізаторів—Co, Ni, Fe—температура початку реакції знижується приблизно до 300°C .

Крекінг метану здійснюється в промисловості з метою виробництва водню і сажі. Для того щоб одержати хороші виходи цих продуктів, необхідна по умовах рівноваги температура вище 1000°C , при якій реакція протікає достатньо швидко і без каталізаторів.

У випадку застосування водню для синтезу аміаку або метанолу домішка метану до водню не повинна складати більше 0,5%.

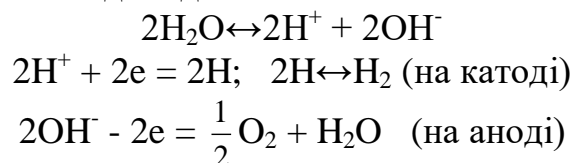
Крекінг метану проводять при $900-1000^{\circ}\text{C}$ в печі футерованій вогнетривкою цеглою і заповненій насадкою. Процес здійснюється у дві стадії. На I-ій стадії в печі спалюють суміш крекінгового газу з повітрям, причому температура підвищується до 1100°C . За рахунок тепла, акумульованого насадкою, газ нагрівається і протікає ендотермічний процес крекінгу метану (II стадія). Після того як температура знижується до 900°C , знову проводять нагрів печі спалюванням газу. Таким чином процес відбувається періодично.

Крекінговий газ поряд з воднем містить непрореагований CH_4 , CO, CO_2 , ненасичені вуглеводні (ацетилен, етилен), бензол, нафталін. Газ промивають маслом для видалення бензолу і нафталіну, і водою під тиском для витягу двооксиду вуглецю. Потім газ піддають глибокому охолодженню і промивають рідким азотом.

Виробництво водню електролізом води або хлористого натрію.

Переваги цього методу полягають в тому, що він є самим простим способом виробництва водню і кисню в найбільш чистому вигляді.

Чиста перегнана вода має дуже низьку електропровідність (від 10^{-6} до $2 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) і тому не застосовується в якості електроліту для одержання водню і кисню. Електролітом служать розбавлені водні розчини лугів (NaOH, KOH) або кислот (H_2SO_4). При пропусканні постійного електричного струму через такі розчини при нерозчинних електродах, наприклад платинових, йде процес розкладу води. На аноді виділяється кисень а на катоді водень:



Згідно закону Фарадея при проходженні 26,4 а-год. повинно виділитися 11,2 л водню і 5,6 л кисню (при 0°C і тиску 760 мм рт. ст.). Отже на $1 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ і $0,5 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ теоретично необхідно витратити 2383,8 а-год. електроенергії.

Теоретична напруга розкладу води рівна напрузі ідеального воднево-кисневого елемента і складає 1,23 В при температурі електроліту 17°C і тиску 1 ата. З підвищенням температури теоретична напруга розкладу води зменшується, складаючи 1,18 в при 80°C .

В практичних умовах спостерігаються втрати енергії на переборення шкідливих опорів, наприклад перенапругу газів на електродах, опір електроліту, опір електродів, контактів і т.п. Напруга на ванні (тобто різниця

потенціалів між електродами) рівна арифметичній сумі падіння напруги на окремих ділянках ванни при переборюванні перекислених вище опорів. В залежності від умов роботи і конструкції ванни фактична напруга на ванні в 1,5-2 рази перевищує теоретичну і складає 1,9-2,5 В. Найбільш значні втрати електроенергії зв'язані з переборенням перенапруги на електродах і опору електроліту. Перенапруга водню в 16%-ному розчині NaOH на електроді з Ni-сталі при густині струму 1000 а/м^2 і температурі 18°C складає 0,36 В, а при густині струму 500 а/см^2 і тій же температурі воно знижується до 0,31 В; аналогічні явища спостерігаються і для перенапруги O_2 на тих же електродах.

З підвищенням температури електролізу напруга на ванні зменшується, тому у практичних умовах підтримується температура від 60 до 80°C . Вище 80°C температуру не підвищують, так як при цьому значно збільшується корозія апаратури, а також виноситься з відхідними газами велика кількість електроліту

Для зменшення внутрішнього опору електроліту користуються розчинами з найбільшою електропровідністю; як правило застосовують розчини КОН або NaOH в перегнаній воді (25-29%-ні розчини КОН або 16-18%-ні розчини NaOH). Зменшення внутрішнього опору досягається також шляхом максимального зменшення віддалі між електродами (до 5 мм у сучасних ваннах).

Теоретичний розхід електричної енергії на $1 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ і $0,5 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ (сухих при 0°C і 760 мм рт.ст.) складає 2,95 квт-год. Так як в сучасних ваннах для електролізу води вихід по струму близький до 100%, можна рахувати, що розхід енергії практично залежить тільки від напруги на ванні і зростає пропорційно цій напрузі. Оскільки напруга на ванні перевищує теоретичну у 1,5-2 рази, дійсний розхід енергії на 1 м^3 водню і $0,5 \text{ м}^3$ кисню (при 0°C і 760 мм рт.ст.) складає 4,5-6 квт-год.

Теоретично на утворення $1 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ і $0,5 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ при 0°C і 760 мм рт.ст. повинно витратитися 805 г води. Дійсний розхід води у ванні вищий, внаслідок того, що частина її у вигляді пари виносять вихідні H_2 і O_2 . Кількість водяної пари, яка виноситься, буде тим більша, чим вища температура у ванні і тиск насичених парів над електролітом. Для покриття витрати води на розклад і виносу її з газами у вигляді водяних парів у ванну необхідно безперервно або періодично добавляти нові порції води. Вода, яка подається на електроліз, повинна бути очищена від механічних домішок і розчинених у ній мінеральних солей. Видалення солей досягається електроосмотичною очисткою або перегонкою. Вода повинна мати питомий опір не менше 60 тис. ом•см і містити не більше 7 мг/л сухого залишку.

Для одержання чистих H_2 і O_2 застосовують електролітичні ванни різної будови. В залежності від схеми включення електродів в електричний ланцюг ванни можна розділити на дві основні групи: моно полярні і біполярні.

Водень одержується також як побічний продукт при виробництві хлору шляхом електролізу водних розчинів хлористих солей, зокрема NaCl.

Виробництво кисню і азоту.

Сухе повітря містить (% об.): 78,03% азоту, 20,99% кисню, 0,94% аргону, 0,03% вуглекислого газу і незначні кількості водню (0,01%), неону (0,0012%), гелію, криптону і ксенону. Як правило, у повітрі, яке поступає на розділення, містяться, крім того, водяні пари, пилюка і різноманітні домішки. Вода і вуглекислий газ, які замерзають при відносно високих температурах повинні бути видалені з повітря найбільш повно, щоб запобігти закупорці апаратів глибокого охолодження. Крім того повітря необхідно очищати від пилу. Особливу небезпеку представляє ацетилен, який як правило міститься у повітрі хімічних заводів, так як він утворює вибухові сполуки в апаратурі глибокого охолодження.

Розділенням повітря одержується азот (з домішкою не більше 0,1-0,2% кисню), який застосовується майже виключно для синтезу аміаку; кисень (з домішкою не більшу 2% азоту), який застосовується для зварювання і різання металів, для хімічних і металургійних підприємств; аргон, неон і криптон.

Установки для розділення повітря поділяються в залежності від вимог, які пред'являються до степені чистоти продуктів розділення повітря—кисню і азоту. Основним показником роботи установки є питомий розхід енергії. Особливо велике значення має цей показник у зв'язку з розширенням споживання кисню і азоту і в зв'язку з поглибленням енергетичної кризи.

Для добування азоту і кисню розділенням повітря в промисловості застосовують переважно установки з дроселюванням стисненого повітря (за один або два цикли) і з попереднім аміачним охолодженням. Застосовують також установки високого і низького тиску з регенераторами і турбо-детандерами.

Схему установки для розділення повітря на азот і кисень з дроселюванням і попереднім аміачним охолодженням представлено на рис. 1.

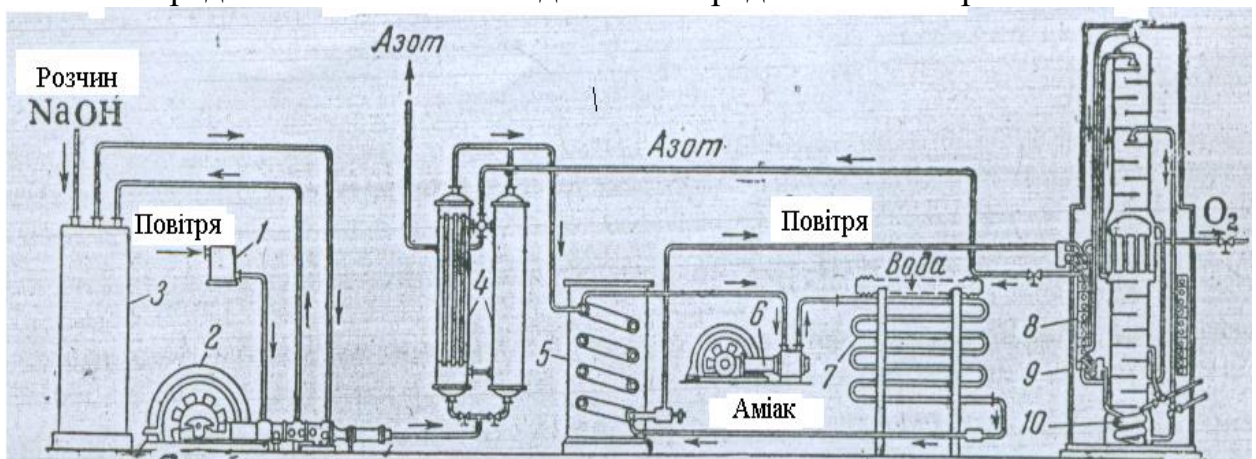


Рис. 1. Схема розділення повітря з дроселюванням і попереднім аміачним охолодженням

1—фільтр; 2—4-х ступеневий компресор; 3—декарбонізатор; 4—теплообмінники-регенератори; 5—аміачний холодильник; 6—компресор аміачної холодильної машини; 7—конденсатор; 8—протитечійний теплообмінник; 9—ректифікаційна колона; 10—випарник.

Повітря очищене від пилу у фільтрі 1, надходить у повітряний 4-х ступеневий компресор 2, у перших двох ступенях якого стискується приблизно до $(8-10) \cdot 10^5$ Па і направляється для видалення CO_2 в апарат 3, який зрошується 10%-ним розчином NaOH . Після цього повітря знову повертається в компресор, де стискується на третій і четвертій ступенях до робочого тиску $(35-60) \cdot 10^5$ Па.

Вологу видаляють за допомогою твердого NaOH , силікагелю, або алюмогелю, а на великих установках найчастіше—виморожуванням в аміачних холодильниках.

Стиснене повітря спочатку проходить через теплообмінники-регенератори 4, де охолоджується холодним азотом, що надходить у теплообмінники з колони 9, після цього повітря проходить через аміачний холодильник 5, де з нього виморожується волога.

В аміачному холодильнику 5, який складається з трьох секцій, повітря охолоджується до $-25 \div -40^\circ\text{C}$; водяна пара перетворюється в лід, який поступово забиває проходи для повітря. Щоб процес був безперервним, заморожену секцію розігрівають, а за цей час включається друга секція. Для розмороження використовується газоподібний аміак під тиском до $12 \cdot 10^5$ Па і температурою до $50-80^\circ\text{C}$.

Очищене від водяної пари стиснене повітря надходить у протитечійний теплообмінник 8, змонтований навколо ректифікаційної колони 9, де охолоджується киснем і азотом, що виходять з колони. З теплообмінника 8 повітря надходить у випарник 10 всередині колони, де додатково охолоджується рідким повітрям збагаченим киснем, і проходить через дросельний вентиль приблизно в середню частину нижньої колони. Тиск повітря при цьому знижується до $6 \cdot 10^5$ Па.

Далі рідке повітря ректифікують. В залежності від умов ведення процесу ректифікації одержується дуже чистий азот (99,9%-ний) і 90-93%-ний кисень, або чистий кисень (99,5-99,7%-ний) і азот з підвищеним вмістом кисню. Можна одержати одночасно і чистий кисень і чистий азот. Для цього з верхньої колони необхідно вивести частину газу, багатого Ar і який має температуру кипіння близьку до температури кипіння кисню. Такий газ, який називають “сирим киснем” збирається в нижній половині верхньої колони. Він використовується для виробництва аргону.

Азот з верхньої частини колони через теплообмінник 4, а кисень з конденсатора спрямовують у відповідні газгольдери.

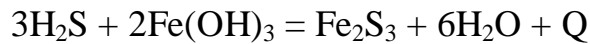
Очистка газових сумішей від шкідливих домішок.

Азотоводнева суміш, з якої синтезують аміак, синтез газ, генераторні гази, водень, коксовий газ і природні горючі гази містять баластні домішки метану і аргону, а також сірчисті сполуки: H_2S , COS , CS_2 , меркаптани, тіофен та ін. Сполуки сірки є отрутами для більшості каталізаторів, які застосовуються у різних процесах синтезу. Ряд газових сумішей очищають також від оксиду і двооксиду карбону, оксидів нітрогену і т.п.

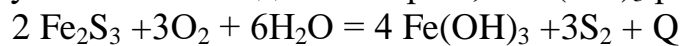
Гази від сірчистих сполук очищують за допомогою ферум(III)гідроксиду, активованого вугілля, миш'яково-содового розчину, розчинів етаноламінів, а також промиванням рідким азотом. В деяких випадках застосовують комбіновані методи очистки.

Залежно від агрегатного стану матеріалів, що застосовуються для очищення газових сумішей, методи очистки поділяються на “сухі” і “мокрі”.

При очистці за допомогою ферум(III)гідроксиду сірководень реагує з ним за такою схемою.



Далі Fe_2S_3 реагує з киснем і водяною паром, а $\text{Fe}(\text{OH})_3$ регенерується

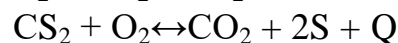
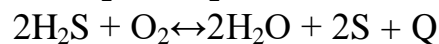


і знову вступає в реакцію з сірководнем.

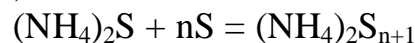
Максимальна кількість сірки, яку зв'яже поглинальна маса (сіркоємність), становить 30-60% цієї маси. Після припинення поглинання H_2S поглинаючу масу треба замінити. Щоб поглинальна маса реагувала за наведеною схемою, вона має бути лужною. Для її виготовлення беруть 95% болотної руди (в якій є α -модифікація $\text{Fe}(\text{OH})_3$), 4% тирси і 1% вапна, добре змішують і змочують водою. Щоб досягти високого ступеня очищення у газовій суміші не повинно залишатися більше як $1\text{ мг/м}^3\text{ H}_2\text{S}$, а це досягається контактом газу з вологою поглинальною масою при температурі 30°C протягом 3-5 хв. з лінійною швидкістю 5-10 мм/сек.

Одночасно $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вилучає з газової суміші ціаністі сполуки з утворенням берлінської блакиті і мон оксид азоту. Органічні сполуки сірки поглинальною масою майже не затримуються. Для виготовлення поглинальної маси застосовують також відходи алюмінієвого виробництва— червоний шлам, недогарок сірчаноокислотного виробництва тощо.

На активованому вугіллі H_2S і CS_2 окислюються до сульфуру:



Швидкість процесу збільшується, якщо є незначна кількість NH_3 , оптимальна температура при цьому становить 40°C . Поглинальна здатність активованого вугілля досягає 100% маси вугілля, після чого його треба регенерувати розчином $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.



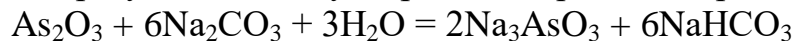
Полісульфід амонію при нагріванні розкладається, виділяючи сірку у вигляді високодисперсної маси, яка є цінним товарним продуктом для медицини і сільського господарства



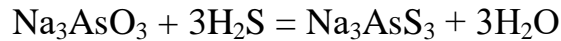
Швидкість руху газової суміші крізь шар активованого вугілля досягає 80 мм/сек.. Очисна установка дуже проста і економічна, вугілля в ній без заміни може працювати до двох років.

Метод очистки газових сумішей від H_2S **миш'яково-содовим розчином** ґрунтується на окисненні H_2S оксітіоарсенатом натрію з утворенням сірки при регенерації робочого розчину.

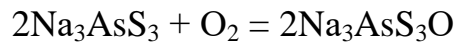
Для виготовлення робочого поглинального розчину до содового розчину додають As_2O_3 , в результаті чого утворюється арсеніт натрію



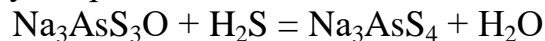
У поглинальній башті H_2S реагує з Na_3AsO_3 в розчині з утворенням тіоарсеніту натрію



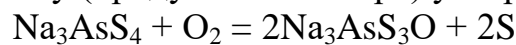
Розчин Na_3AsS_3 подається в регенератор і окислюється киснем повітря до окситіоарсенату натрію



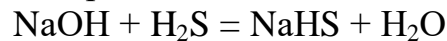
Від H_2S газу очищають, промиваючи їх робочим поглинальним розчином окситіоарсенату натрію



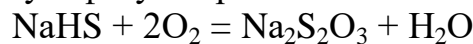
При регенерації розчину (продувають повітря) утворюється сірка



У розчині можуть відбуватися і побічні реакції: Сірководень реагуючи з NaOH утворює гідросульфід натрію

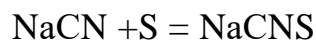
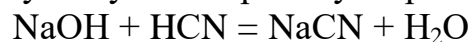


який окислюється до тіосульфату натрію



Що може бути побічним товарним продуктом.

Синильна кислота реагує з лугом і сіркою утворюючи роданід натрію

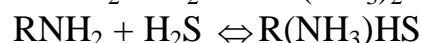


Однак не можна допускати утворення великих кількостей цих сполук, бо вони розчинні і з розчину не виводяться. Щоб зменшити утворення $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ треба знижувати лужність розчину.

Цей процес очищення безперервний. Його застосовують для очищення газів з високим вмістом сірководню і добування чистої високодисперсної сірки, яка набагато краща від розмеленої і використовується для боротьби з шкідниками і хворобами рослин.

Останнім часом для очищення газів від H_2S і CO_2 широко застосовують **розчини етаноламінів**. Моноетаноламін має високу абсорбційну здатність щодо H_2S і CO_2 , що дає змогу добувати газові суміші з високим ступенем очищення.

При $25-35^\circ\text{C}$ аміни з H_2S і CO_2 утворюють сульфіді і гідросульфіді, карбонати і гідрокарбонати:



де R—радикал— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Ди- і три- етанол аміни реагують аналогічно.



моноетаноламін



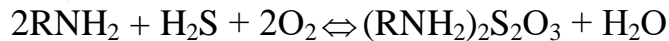
диетаноламін



триетаноламін

При 105-125⁰C рівновага зміщується у бік розкладу солей з виділенням раніше поглинутих газів. Після охолодження розчини етанол амінів знову придатні для поглинання H₂S і CO₂. Добутий при етаноламіновій очистці вуглекислий газ містить 99% CO₂ і використовується у виробництві соди, сечовини, сухого льоду.

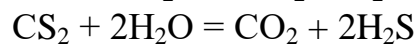
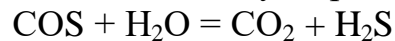
При наявності кисню відбувається побічна реакція утворення тіосульфату етанол аміну



Розчинність H₂S зменшується при наявності CO₂ тому для поглинання H₂S в цьому разі краще користуватися триетаноламіном. Очищений від H₂S газ далі очищають від CO₂ моноетаноламіном.

Описані вище методи очистки газів малоефективні щодо органічних сполук сірки. Очищені гази містять ще до 300 мг/м³ органічних сполук сірки, а для більшості синтезів граничний вміст їх 1-2 мг/м³.

Очищення від органічних сполук сірки ґрунтується на взаємодії їх з водяною парою (або воднем) внаслідок чого утворюються CO₂ і H₂S



Від яких очищають газ описаними в даному розділі способами.

Від органічних сполук сірки гази очищаються мідно-аміачними розчинами (під високим тиском).

Внаслідок глибокого охолодження коксового газу (для виділення водню) органічні сполуки сірки повністю виділяються разом зі зрідженим газом.

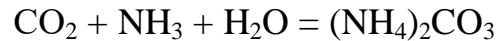
Газову суміш призначену для синтезу аміаку старано очищають від CO і CO₂. **Для видалення CO₂ газ промивають водою та аміачною водою, а також розчинами лугів.** Якщо вміст CO₂ великий, спочатку промивають водою, а щоб позбутися залишку CO₂, ще й лугами.

Вуглекислий газ відносно добре розчиняється у воді, особливо при низькій температурі і підвищеному тиску, тому його видаляють з газів промиванням під тиском 16•10⁵ і 28•10⁵ Па. Під час очищення газів від CO₂ видаляється також H₂S, розчинність якого у воді зростає з підвищенням тиску і зниженням температури.

У процесі видалення CO₂ газ надходить до нижньої частини водяного скрубера—великого, вертикально розміщеного, циліндричного сталюого апарату діаметром 2,5-3 м і 20-22 м заввишки, повністю заповненого насадкою з керамічних або сталюих кілець. Вода подається у верхню частину скрубера під тиском трохи більшим, ніж тиск газу, поглинає CO₂ і H₂S, після чого (для одночасного використання тиску) вона надходить до турбіни, розміщеної на валу з насосом і електродвигуном.

Внаслідок зниження тиску у турбіні більшість розчинених у воді газів виділяється. Це відбувається в експанзерах (газовіддільниках), встановлених після турбіни. Газ, який збирається в екпандерах, містить 80-96% CO₂ і використовується для виробництва сечовини, соди, карбонатів, твердої і рідкої вуглекислоти і ін.

Вуглекислий газ, що залишається в газі після промивання водою, зв'язується також у скрубєрі аміачним розчином:



Вміст CO_2 в газі після промивання знижується до 0,03% і менше.

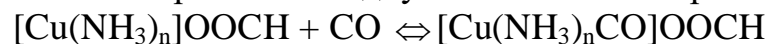
Для регенерування розчин нагрівають до 80°C і знижують тиск після чого його знову подають під тиском $(120-320) \cdot 10^5$ Па на очистку газу. Газ що виділяється з розчину під час регенерації з вмістом (в середньому) 60% CO , 28% CO_2 , 12% ($\text{H}_2 + \text{N}_2$), можна використовувати для добування водню конверсією CO , або в органічних синтезах (наприклад, для синтезу CH_3OH).

Для остаточної очистки від залишків CO_2 газову суміш промивають лугом під тиском. Для цього використовують 7%-ний розчин NaOH або 20%-ний розчин NH_3 , після чого в газі залишається ще 0,0005-0,001% CO_2 .

Вміст CO в азотоводневій суміші призначеній для синтезу NH_3 не повинен перевищувати 0,001-0,002%, тоді як після очищення газу водою під тиском до $28 \cdot 10^5$ Па його залишається ще 4,5-5%.

Для кращого очищення від CO газ промивають мідно-аміачним розчином під тиском $120 \cdot 10^5$ Па або $320 \cdot 10^5$ Па або рідким азотом під тиском до $28 \cdot 10^5$ Па при температурі від 0 до 20°C ; застосовують також каталітичне очищення.

Для мідно-аміачної очистки газів використовують аміачні розчини формиату, ацетату або карбонату міді(І), що зв'язують CO у комплексні солі. Процес абсорбції CO екзотермічний і відбувається за таким рівнянням:



Розчинність CO збільшується при підвищенні його парціального тиску і зниженні температури розчину.

Газ очищають під тиском $(120-320) \cdot 10^5$ Па при температурі від 0 до 20°C в скрубєрах заввишки 15 м, з внутрішнім діаметром 0,6 м, товщиною стінки 90 мм, заповнених насадкою з металевих кілець. Зверху скрубєр зрошується мідно-аміачним розчином, який поглинає CO з газу, що надходить під тиском протитечією в нижню частину скрубєра. Вміст CO в газі після очистки становить 6-18 мг/м³.

Останнім часом газ очищають від CO промиванням рідким азотом. При цьому разом з CO видаляються також метан і аргон. Газ перед промиванням рідким азотом слід старанно очистити від CO_2 , щоб запобігти забиванню апаратури твердою вуглекислою. В газі також не повинно бути більше як $2,6 \cdot 10^{-5}$ г/м³ оксидів азоту, які при низьких температурах разом з ненасиченими вуглеводнями, що є в газі, утворюють вибухонебезпечні нітросполуки. Газ очищається від CO рідким азотом у промивних колонах з тарілками. Перетікаючи з тарілки на тарілку протитечією (щодо газу), рідкий азот поглинає CO , CH_4 і Ar . З верхньої частини промивної колони виходить чиста азотоводнева суміш, а з нижньої—рідкий азот приблизно такого складу (об. %): CO - 22; CH_4 - 13; H_2 - 7; Ar - 3; N_2 - 55.

Синтез аміаку.

В умовах виробництва синтез аміаку відбувається без утворення побічних продуктів. Зв'язування атмосферного азоту у вигляді аміаку відбувається за такою реакцією:



де Q – тепловий ефект реакції в кДж/г-моль NH_3 .

Реакція утворення зворотна, відбувається з виділенням тепла і зменшенням об'єму, тому зниження температури і підвищення тиску сприяє зміщенню рівноваги в бік утворення NH_3 .

Залежність рівноважного виходу аміаку від тиску і температури для азотоводневої суміші стехіометричного складу, яка не містить домішок, наступна:

Таблиця

Залежність рівноважного виходу аміаку від тиску і температури

Температура	Вміст NH_3 в % при різних тисках, $\text{Па} \cdot 10^{-5}$		
	100	300	1000
200	—	89,94	98,29
300	—	70,96	92,55
400	25,12	47,00	79,82
500	10,61	26,14	57,47
600	4,52	13,77	31,43
700		7,28	12,83

З таблиці видно, що при підвищенні температури і зниженні тиску вміст NH_3 в газовій суміші набагато зменшується.

Синтез аміаку без застосування каталізаторів навіть при високій температурі протікає повільно. У виробничих умовах для одержання необхідної швидкості реакції синтез аміаку ведуть при температурах не нижче $400\text{-}500^\circ\text{C}$ і при участі твердих каталізаторів. Для досягнення промислової швидкості реакції синтезу аміаку застосовують каталізатори: Fe, Pt, Os, Mn, W, U, Rh і інші, атоми яких мають незаповнений другий зовнішній електронний шар. Найефективнішим каталізатором для синтезу NH_3 є Fe з незначною домішкою активуючих добавок K_2O і Al_2O_3 .

В промисловості тепер застосовують залізний каталізатор з чотирма активаторами (протормами): Al_2O_3 , K_2O , CaO , SiO_2 . Цей каталізатор має велику активність, стійкий проти перегрівання і шкідливих домішок в азотоводневій суміші.

Сірководень та інші сполуки сірки отруюють залізні каталізатори незворотньо, а O_2 , CO і водяна пара—тимчасово. “Тонко” очищають азотоводневу суміш від домішок O_2 , CO в промисловості продукційним і непродукційним передкаталізом. У колонах продукційного передкаталізу газова суміш не тільки очищається від шкідливих домішок, але при цьому ще і утворюється значна кількість аміаку.

Синтез NH_3 —це типовий гетерогенно-газовий каталітичний процес, який відбувається за такими стадіями:

1. дифузія N_2 і H_2 з газового об'єму до поверхні зерен каталізатора і всередину їх пор;
2. активована (хімічна) адсорбція газів на каталізаторі;
3. взаємодія N_2 і H_2 на поверхні каталізатора;
4. десорбція продукту реакції з поверхні каталізатора;
5. перенесення продукту (дифузія) в об'єм газової фази.

Визначаючою стадією процесу є активована адсорбція азоту, тобто II стадія процесу.

Вихід аміаку залежить від багатьох параметрів технологічного режиму:

- температури;
- тиску;
- часу стикання газу з каталізатором (або зворотної величини, яка називається об'ємною швидкістю газу);
- складу газової суміші;
- активності каталізатора;
- конструкції апарата.

Крім температури, тиску і властивостей каталізатора на вихід NH_3 впливає час перебування газової суміші в зоні каталізатора (об'ємна швидкість реакції). Об'ємна швидкість визначається кількістю (м^3) газу в перерахунку на нормальні умови, який пройшов через 1 м^3 каталізатора за 1 год. (наприклад, $10000 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ год}$).

На рис.2 приведені дані, які характеризують вихід аміаку в залежності від температури і об'ємної швидкості при тиску 300 атм і стехіометричному складі азотоводневої суміші. Ці дані одержані на залізному промисловому каталізаторі.

Як видно з рис.2 швидкість утворення аміаку з підвищенням температури зростає, проте вихід NH_3 , досягнувши максимуму, зменшується внаслідок зростання швидкості розкладу NH_3 . Найвища продуктивність апарату досягається тоді, коли в усьому об'ємі каталізатора підтримується температура відповідно лінії оптимальних температур. При збільшенні об'ємної швидкості вміст зменшується. Однак об'ємна швидкість зростає набагато швидше, ніж зменшується вміст у газовій суміші, внаслідок чого загальний вихід NH_3 зростає, а отже, і продуктивність каталізатора підвищується.

Продуктивністю каталізатора називають масу продукту, добутого протягом 1 год. з 1 м^3 каталізатора ($\text{кг}/\text{м}^3 \text{ год}$).

На сучасних установках синтезу NH_3 об'ємна швидкість коливається від 25000 до $70000 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ год}$. З підвищенням об'ємної швидкості збільшується продуктивність каталізатора, проте одночасно зростають і витрати енергії на транспортування цих газів, нагрівання та охолодження їх.

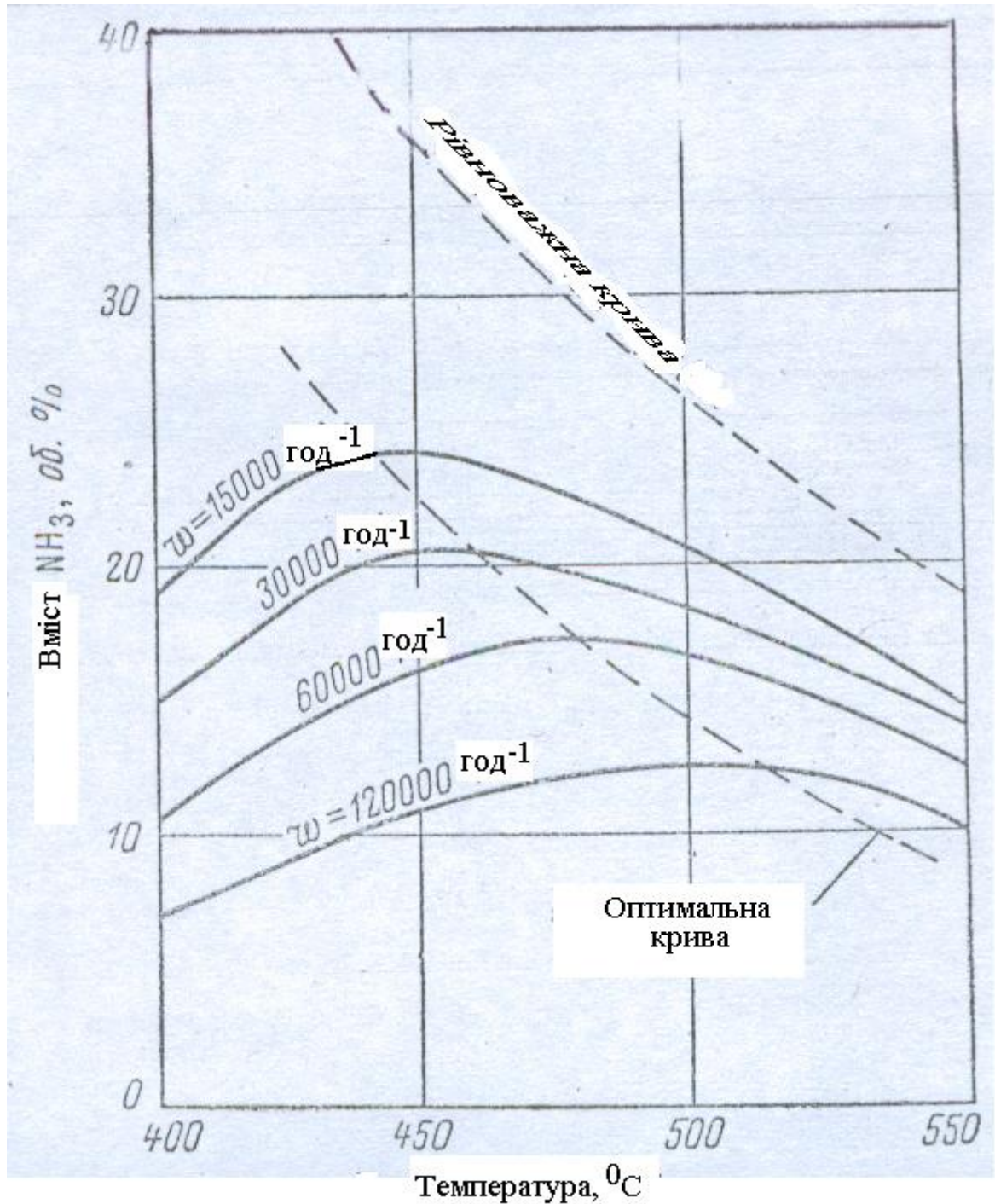


Рис. Залежність виходу аміаку від температури синтезу при різних об'ємних швидкостях ($P = 300$ атм.).

Основні умови високої і стабільної продуктивності установок синтезу аміаку:

1. Висока степінь очистки азотоводневої суміші від каталітичних отрут і інертних домішок;
2. Підтримка співвідношення $N_2 : H_2$, близько 1:3;
3. Оптимальна температура процесу по довжині каталітичної зони;
4. Зниження вмісту аміаку на вході в контактний апарат;
5. Досконала конструкція контактного апарату (колона синтезу).

Промислові способи синтезу аміаку.

У виробництві синтетичного аміаку застосовують тиски від 100 до 1000 атм. В залежності від робочого тиску способи виробництва аміаку поділяються на 3 групи:

- Системи низького тиску—100-150 атм.;
- Системи середнього тиску—250-600 атм.;
- Системи високого тиску—600-1000 атм.

Найбільш поширені системи, які працюють при середньому тиску, так як при цих умовах успішно вирішується питання виділення аміаку при достатній швидкості в контактному апараті.

Азотоводнева суміш при проходженні через шар каталізатора не повністю перетворюється в NH_3 . В газі на виході з контактного апарату вміст NH_3 складає 14-20%. Газова суміш, яка виходить з контактного апарату охолоджується, аміак конденсується і відділяється від газу, а непрореагована азотоводнева суміш при допомозі циркуляційного компресора повертається знову у контактний апарат. Свіжа азотоводнева суміш в кількості, що відповідає кількості утвореного в контактному апараті аміаку, добавляється до оборотної суміші.

В систему з циклічним процесом повинна поступати по можливості якнайбільш чиста азотоводнева суміш. Практично одержати азотоводневу суміш, абсолютно вільну від домішок, досить важко. При циркуляційній схемі процесу навіть при мінімальному вмісті домішок (CH_4 , Ar) у поступаючій на синтез свіжій азотоводневій суміші відбувається поступове накопичення домішок у циклі, що знижує продуктивність колони синтезу. Частково домішки розчиняються в конденсуючому рідкому аміаку і виводяться з циклу. Однак вивід домішок з продукційним NH_3 не компенсує притік їх зі свіжою азотоводневою сумішшю і у виробничій практиці приходиться прибігати до викиду частини циркулюючої газової суміші (продувочні газу), щоб знизити вміст домішок в циклі.

Технологічна схема синтезу аміаку представлена на рис.3.

Підготовлена до синтезу азотоводнева суміш подається зверху у колону синтезу, де відбувається утворення NH_3 . Прореагована азотоводневоаміачна суміш виводиться з колони синтезу при температурі 400°C , подається в котел-утилізатор, потім знову повертається в колону синтезу де проходить теплообмінник, і при температурі $90-100^\circ\text{C}$ направляється у водяний холодильник 3 і сепаратор 4. У водяному холодильнику при 300 атм конденсується лише частина аміаку. Далі газ турбоциркуляційним компресором 5 подається в конденсаційну колону 6 і випарювач 7, де за рахунок випарювання рідкого NH_3 одержується холод, необхідний для більш повного виділення аміаку з газової суміші. З конденсаційної колони газ знову поступає у колону синтезу. Свіжа азотоводнева суміш подається, як правило, в нижню частину конденсаційної колони, де вона очищається промивкою рідким аміаком від слідів вологи, масла і вуглекислого газу.

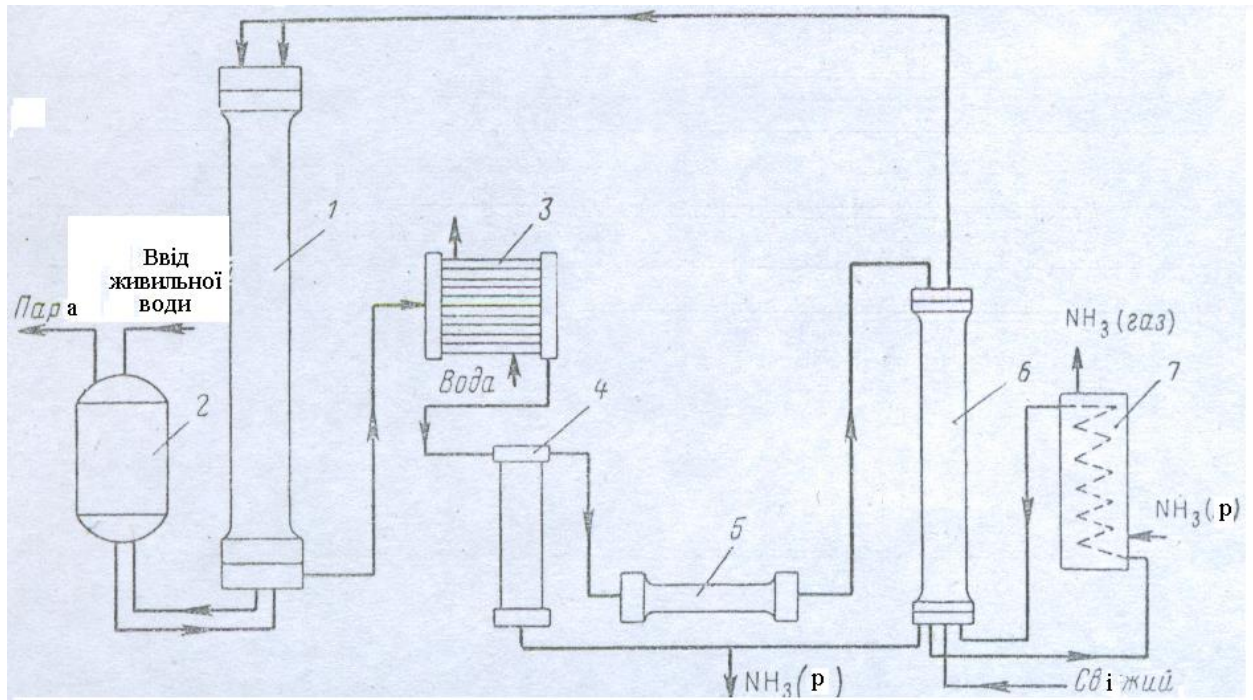


Рис. 3. Схема установки для синтезу аміаку під середнім тиском.

1-колона синтезу; 2-паровий котел; 3-водяний холодильник; 4-сепаратор; 5-турбоциркуляційний компресор; 6-конденсаційна колона; 7-випарювач.

На рис. 4 зображена колона синтезу аміаку. В даній колоні середнього тиску у верхній частині розміщена каталізаторна коробка, у нижній—теплообмінник, який забезпечує автотермічність процесу. Корпус колони має теплову ізоляцію, що усуває можливість виникнення в стінці корпусу термічних напруг, які виникають в результаті різниці температур внутрішньої і зовнішньої поверхонь колони.

Каталізатор завантажується на колосникову решітку. Щоб забезпечити рівномірний розподіл температури в шарі каталізатора поміщають подвійні труби, які виконують функції теплообмінника. Азотоводнева суміш поступає в колону синтезу зверху, проходить вниз у кільцевому просторі між стінками основного корпусу і каталізаторної коробки, охороняючи корпус колони від нагрівання (бо водень і аміак при підвищених температурах згубно впливають на сталь, викликаючи обезвуглецювання сталі і водневу крихкість) і знизу вверх поступають у міжтрубний простір теплообмінника. Потім по центральній трубі проходять у верхню частину каталізаторної коробки і поступає у подвійні труби, занурені в шар каталізатора; спочатку по вузькій внутрішній трубці зверху вниз, потім піднімається вверх по кільцевому простору між вузькою і широкою трубами, звідки поступає через шар каталізатора зверху вниз і, пройшовши по трубах теплообмінника, виходять знизу колони синтезу. Для регулювання температури в колоні синтезу передбачена можливість подачі холодної азотоводневої суміші знизу по центральній трубі в каталізаторну коробку, поминувши теплообмінник.

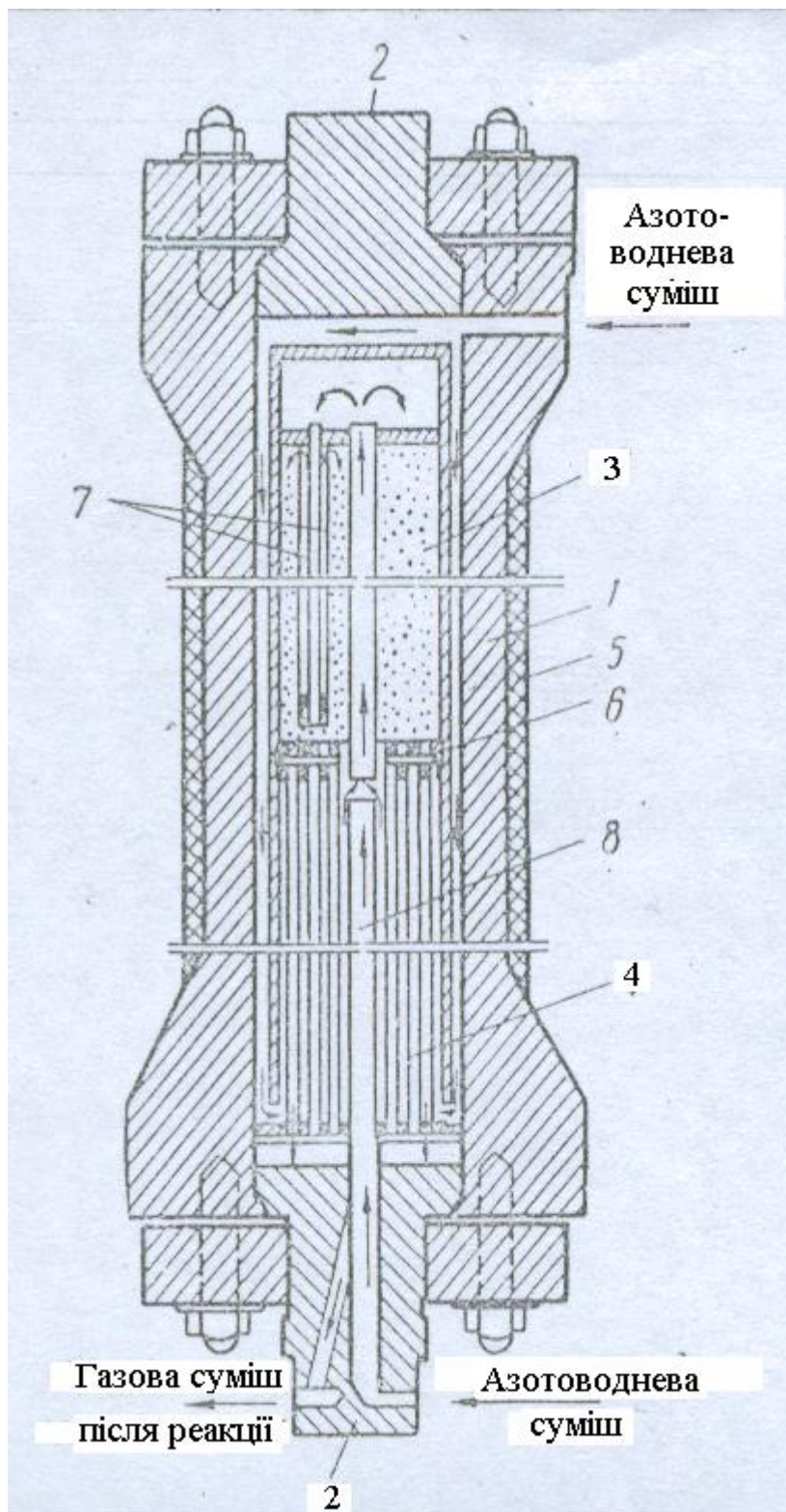


Рис.4. Колона синтезу аміаку під середнім тиском.
 1-корпус колони; 2-кришки; 3-каталізаторна коробка; 4-теплообмінник;
 5-теплова ізоляція; 6-колосникова решітка; 7-теплообмінні труби;
 8-центральна труба.

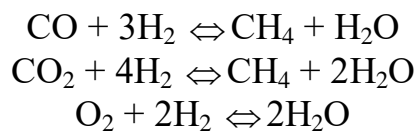
В сучасних колонах для утилізації тепла реакції нижній теплообмінник розділений на дві частини, газ, виходячи з каталізаторної коробки, проходить

верхню частину теплообмінника і при температурі 400°C виводиться в котел-утилізатор, де охолоджується до 200°C і знову направляється в колону синтезу, проходить нижню частину теплообмінника і виводиться з колони при температурі $90\text{-}100^{\circ}\text{C}$.

В даний час застосовують колони синтезу продуктивністю від 150 до 1500 т NH_3 за добу.

Строк служби каталізатора залежить від степені очистки газів і в практиці наших заводів складає біля двох років.

Для подовження строку служби каталізатора в системах синтезу аміаку застосовують перед каталіз—додаткову очистку азотоводневої суміші від отрут: CO , CO_2 , O_2 . Для цього служить колона перед каталізу заповнена нікель-хромовим каталізатором. В цій колоні при $300\text{-}350^{\circ}\text{C}$ відбувається гідрування отрут по реакціях:



При невеликих кількостях кисневмісних отрут (від 50 до 500 см^3 в 1 м^3 азотоводневої суміші) додаткову очистку проводять в колонах продукуючого перед каталізу. В цьому випадку застосовують спеціальний високо температурний каталізатор синтезу аміаку. Гідрування кисневмісних сполук і процес синтезу аміаку тут протікає при $550\text{-}650^{\circ}\text{C}$.

Виробництво азотної кислоти.

В основу процесу одержання розбавленої азотної кислоти з аміаку лежать наступні реакції:

1. Контактне окислення аміаку до оксиду азоту

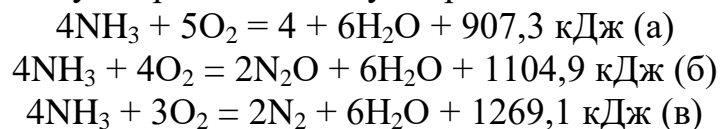
$$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$$
2. Окислення оксиду азоту до двооксиду

$$2 + \text{O}_2 \Leftrightarrow 2\text{NO}_2$$
3. Абсорбція двооксиду азоту водою

$$3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$$

Оксид азоту, який виділяється при цьому знову окислюється.

Контактне окислення аміаку—процес екзотермічний. В залежності від умов між NH_3 і O_2 можуть протікати наступні реакції:



Реакції (а) – (в)—практично незворотні і тому напрям процесу визначається співвідношенням швидкостей реакцій.

У відсутності каталізаторів окислення NH_3 йде в основному з утворенням N_2 по реакції (в). Для виробництва HNO_3 необхідне найбільш повне окислення NH_3 по реакції (а), тому застосовують каталізатори, вибірково прискорюючи її. На практиці степінь окислення NH_3 киснем повітря до NO досягає 98%.

Процес окислення проводять тільки при високих температурах, однак надмірно висока температура (вище 900°C) приводить до утворення елементарного азоту.

В якості каталізаторів, які прискорюють процес окислення NH_3 до NO , тобто каталізаторів з вибірковими властивостями, можуть служити Pt і її сплав з металами Pt-групи, окисли Fe, Mn, Co і ін. Pt і її сплави є неперевершені по своїй активності для цієї реакції. Неплатинові каталізатори, хоча і менш активні, але більш дешеві, також знаходять деяке застосування при окисленні NH_3 до NO . Однак вони працюють менш усталено, ніж Pt і порівняно швидко втрачають свою активність.

Платинові каталізатори застосовуються у вигляді сіток з тонкої проволочки діаметром 0,06-0,09 мм, які мають 1024 комірки на 1 см^2 . Застосовують сітки з Pt–Rh сплаву (5-10% Rh), які менше піддаються руйнуванню в процесі експлуатації і мають більш тривалий строк служби, ніж сітки з чистої Pt. Процес окислення NH_3 до NO на платиновому каталізаторі протікає з великою швидкістю. Оптимальний час контактування коливається в межах від 0,0001 до 0,0002 сек.

Для забезпечення певного часу стикання повітряно-аміачної суміші з поверхнею каталізатора в контактний апарат вставляється декілька сіток, накладених одна на другу у вигляді пакету, причому газова суміш послідовно проходить всі сітки. Для установок, які працюють при атмосферному тиску, як правило, в пакет входить 3-4 сітки, при застосуванні підвищеного тиску беруть пакет з 15-20 сіток.

Pt-каталізатори дуже чутливі до домішок, які можуть попадати в контактний апарат з аміачно-повітряною сумішшю. Особливо сильною отрутою є фосфін (PH_3), який отрує Pt-каталізатор незворотно навіть при вмісті його в газовій суміші 0,00001%.

Сполуки, які містять сірку отруюють каталізатор зворотно. Недопустиме попадання на поверхню каталізатора пилу, іржі і змашувального масла з компресора. Для одержання аміачно-повітряної суміші застосовують виключно синтетичний аміак, як більш чистий у порівнянні з коксовим NH_3 . Повітря як правило, береться не з території заводу, де в його склад можуть попадати різні газоподібні сполуки і тверді зависі, а підводиться через забірну трубу, встановлену поза територією заводу, і тим не менше, перед контактним апаратом повітря старанно очищається. Не дивлячись на міри, які приймаються для очистки аміачно-повітряної суміші від шкідливих домішок, невелика кількість їх попадає в контактний апарат; при цьому поступово активність каталізатора знижується. Для відновлення активності каталізатора його промивають слабкими розчинами соляної і азотної кислот.

В умовах процесу окислення NH_3 платиновий каталізатор поступово стає рихлим, втрачає свою початкову міцність і дуже дрібні частинки його виносяться з газовим потоком. Частину дорогоцінного металу вловлюють на спеціальних фільтрах, однак значна частина його безповоротно втрачається. Коли втрата сітки досягає приблизно 30% вони направляються на

переплавку. Pt – Rh сітки в установках, що працюють під атмосферним тиском, служать біля 1,5 років.

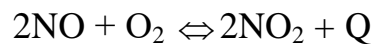
По стехіометричному рівнянню для окислення NH_3 необхідно мати в складі повітряно-аміачної суміші 1,25 моль O_2 на 1 моль NH_3 . Проте для збільшення виходу NO і підвищення швидкості реакції окислення NH_3 практично беруть співвідношення $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1,7:2,0$. Це відповідає вмісту NH_3 у повітряно-аміачній суміші $\approx 10\text{-}12\%$. Слід мати на увазі, що O_2 необхідний не тільки для окислення NH_3 , але і для подальшого окислення NO до NO_2 .

Аміачно-повітряна суміш при певній концентрації у повітрі (16-26%) стає вибухонебезпечною. Присутність парів води у аміачно-повітряній суміші звужує область її вибухонебезпечності. У виробничих умовах працюють з застосуванням складів аміачно-повітряних сумішей, які знаходяться за межами границь вибухонебезпечного співвідношення аміаку і повітря.

Процес окислення NH_3 до NO досягає максимального ступеня при температурі $750\text{-}850^\circ\text{C}$. При підвищеному тиску оптимальна температура контактування дорівнює $800\text{-}900^\circ\text{C}$. Температура каталі заторної сітки завжди приблизно на 75°C вища, ніж температура газів.

Нітрозні гази, які утворюються внаслідок окислення NH_3 киснем повітря, містять близько 10-11 об.% NO , 5-6,5% O_2 , N_2 і водяну пару. Щоб добути HNO_3 треба NO окислити до NO_2 .

Окислення NO до NO_2



Реакція окислення NO до NO_2 йде зі зменшенням об'єму і виділенням значної кількості тепла. Отже, зниження температури і підвищення тиску будуть позитивно впливати на рівноважний вихід NO_2 . Для збільшення швидкості окислення NO температуру нітрозних газів треба понижувати. Наприклад, при -130°C окислення відбувається у 12 разів швидше ніж при 0°C і в 30 разів швидше, ніж при 300°C .

Велике значення для процесу окислення NO має тиск. Діоксид азоту, що утворюється внаслідок реакції окислення, при низьких температурах полімеризується з утворенням димеру

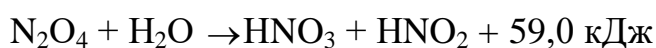
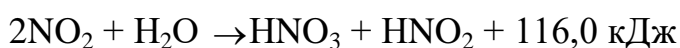


Зниження температури і підвищення тиску зміщує рівновагу реакції в правий бік. Швидкість цієї реакції висока, рівновага встановлюється дуже швидко. При температурах близько $-10, -15^\circ\text{C}$ ступінь полімеризації досягає

98-99% і димер перетворюється в рідину. При температурах вище 100°C NO_2 практично не полімеризується.

В результаті реакції окислення і асоціації окислів утворюється суміш нітрозних газів, яка крім N_2 і O_2 , містить NO_2 , N_2O_4 , N_2O_3 , NO , N_2O і H_2O . Співвідношення концентрацій різних оксидів сильно змінюється в залежності від умов, однак основним компонентом в процесі абсорбції водою при атмосферному тиску є NO_2 .

Абсорбція двооксиду азоту водою є кінцевою стадією виробництва HNO_3 . Двооксид азоту і його димер взаємодіють з водою наступним чином:



Азотиста кислота нестійка і розпадається згідно рівняння



Сумарне рівняння абсорбції азоту



Стан рівноваги останньої реакції залежить від концентрації HNO_3 , тиску і температури. Чим менша концентрація HNO_3 , тим більший ступінь поглинання NO_2 . При атмосферному тиску і звичайній температурі утворюється азотна кислота з концентрацією не більше як 50% HNO_3 .

У промисловості ступінь перетворення оксидів азоту в HNO_3 при атмосферному тиску досягає 92%, при тиску $5,9-7,8 \cdot 10^5 \text{ Па}$ —98%. Зниження температури дає невеликий ефект, бо при цьому зменшується швидкість процесу. Для прискорення взаємодії NO_2 з водою збільшують поверхню дотику реагуючих компонентів, заповнюючи башти насадкою.

$P = (6-8) \cdot 10^5 \text{ Па}$; $t = 50-80^{\circ}\text{C}$ утворюється 58 – 60%-ний розчин HNO_3 .

$P = (50-80) \cdot 10^5 \text{ Па}$; $t = 50-80^{\circ}\text{C}$ утворюється 98%-ний розчин HNO_3 .

Для виробництва розбавленої азотної кислоти застосовують наступні системи:

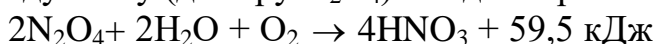
1. ті, що працюють при атмосферному тиску;

2. ті, що працюють при підвищеному тиску; $(7,8-9,8) \cdot 10^5$ Па
3. комбіновані, в яких окислення NH_3 здійснюється при атмосферному тиску, а окислення NO і абсорбцію NO_2 водою проводять при підвищеному тиску.

Одержання концентрованої азотної кислоти.

Одержати концентровану HNO_3 простою перегонкою неможливо, бо утворюється азеотропна суміш (температура кипіння $121,9^\circ\text{C}$), що містить 68,4% H_2O . Щоб утворилася кислота з вмістом понад 68,4%, перегонку проводять разом з концентрованою H_2SO_4 , яка утримує воду.

Концентрування HNO_3 дистиляцією її у суміші з концентрованою H_2SO_4 - громіздкий і дорогий процес. Кращим методом добування концентрованої HNO_3 є прямий її синтез, який має значні технічні і економічні переваги перед перегонкою суміші HNO_3 і H_2SO_4 . Він здійснюється в спеціальних автоклавах під тиском до $50 \cdot 10^5$ Па внаслідок взаємодії рідкого чотирьох оксиду азоту (димеру N_2O_4) з водою при температурі близько $70-80^\circ\text{C}$



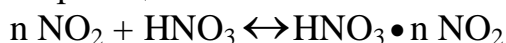
При цьому утворюється 98%-на HNO_3 .

Для зміщення рівноваги в сторону утворення азотної кислоти, а також для збільшення швидкості реакції необхідно, щоб суміш яка поступає у автоклав, мала надлишок рідкого димеру N_2O_4 . Як правило, кількість рідкого чотирьохоксиду азоту перевищує стехіометричний розхід на 25%. Та кількість надлишково взятого димеру, який не витратився в процесі реакції відділяється від утвореної 98-99%-ної азотної кислоти і повертається назад у холодильник.

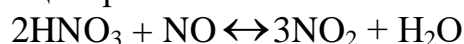
Найбільшу складність в процесі одержання концентрованої азотної кислоти методом прямого синтезу представляє одержання рідкого чотирьохоксиду азоту. Його одержують із нітрозних газів конденсацією при охолодженні і під тиском, або ж абсорбцією концентрованою кислотою при пониженій температурі, з наступним виділенням із HNO_3 двооксиду азоту і його охолодженням для переведення в рідкий стан.

Для одержання рідкого двооксиду азоту прямою конденсацією необхідні нітрозні газу з повним окисленням NO у NO_2 і достатньо високим початковим вмістом оксидів азоту. У заводських умовах газу охолоджують не нижче ніж до -8°C із-за побоювання забивки апарату випадючими кристалами твердого N_2O_4 .

Другий спосіб виділення двооксиду азоту із нітрозних газів і одержання їх у рідкому вигляді заснований на добрій розчинності NO_2 у концентрованій HNO_3 (97-98%-на HNO_3) по реакції



Одержаний в результаті цієї реакції продукт називається нітроолеумом. Оксид азоту взаємодіє з концентрованою азотною кислотою по реакції



При вмісті в нітрозних газах 10-11% оксидів азоту абсорбцією їх 98%-ною HNO_3 можна одержати розчин, який містить до 30% NO_2 . Нагріваючи цей розчин до 80°C , можна виділити із нього двооксид азоту в газоподібному стані, потім його конденсують охолодженням. В заводських умовах конденсацію як правило здійснюють у двох послідовно встановлених холодильниках: --у водяному і з охолодженням росолом $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}]$ до -8°C . Необхідність охолодження до -8°C обумовлена невеликою домішкою до двооксиду азоту інертних газів.

Таким чином, виробництво концентрованої азотної кислоти методом прямого синтезу (нітроолеумний метод) включає наступні основні стадії:

1. Одержання нітрозних газів контактним окисленням аміаку;
2. Відділення надлишку води із нітрозних газів;
3. Окислення в нітрозних газах NO в NO_2 ;
4. До окислення залишків NO концентрованою HNO_3 ;
5. Охолодження нітрозних газів і концентрування HNO_3 абсорбцією приблизно до -10°C ;
6. Абсорбція двооксиду азоту концентрованою HNO_3 (одержання нітроолеуму);
7. Десорбція двооксиду азоту із нітроолеуму при його нагріванні;
8. Конденсація двооксиду азоту охолодженням (одержання рідкого димеру N_2O_4);
9. Переробка рідкого N_2O_4 водою і киснем у автоклаві під тиском 50 атм і температурі 75°C ;
10. Відгонка димеру N_2O_4 , надлишково взятого для реакції і розчиненого в утвореній в автоклаві концентрованій HNO_3 (98-99%) нагріванням. Цей процес називається відбілкою готової концентрованої азотної кислоти.

Виробництво нітрату амонію.

Нітрат амонію (аміачна селітра)—це біла кристалічна речовина з вмістом N_2 35% в аміачній і нітратній формах. Дія аміачного азоту в ґрунті повільніша, ніж нітратного, тому рослини засвоюють аміачну селітру довше, ніж будь яку іншу. Аміачна селітра придатна майже для всіх ґрунтів і сільськогосподарських культур. Вона гігроскопічна, добре розчиняється у воді, існує в п'яти різних кристалічних видозмінах, найбільш стійкою з яких є α – ромбічна форма, що утворюється при температурі нижчій за $32,1^\circ\text{C}$. Зі зміною температури і вологості повітря нітрат амонію переходить з однієї кристалічної видозміни в іншу, змінюючи при цьому об'єм. Висихаючи селітра злежується в тверду масу, яка важко подрібнюється. Суха аміачна селітра вибухає при детонації, а пиловидна (особливо при наявності органічних речовин) вибухонебезпечна навіть при звичайних умовах.

Аміачна селітра утворюється внаслідок нейтралізації надлишку 44-47% -ного розчину HNO_3 аміаком:



Схема виробництва аміачної селітри представлена на рис. 5.

Тепло реакції використовується для випаровування води з розчину аміачної селітри, що утворюється в апараті – нейтралізаторі 1. Утворена при цьому сокова пара випускається з апарата через уловлювач 2. З нейтралізатора розчин аміачної селітри надходить у донейтралізатор 3, куди для остаточної нейтралізації додають NH_3 . Розчин, що містить невеликий надлишок NH_3 і приблизно 64% NH_4NO_3 , перекачується з донейтралізатора у випарний апарат 4, який працює під тиском $212 - 266 \cdot 10^2$ Па. Щоб зменшити злежуваність селітри концентрованою плавл з вмістом 98 - 98,5% NH_4NO_3 у башті 6 гранулюється. Його подають у відцентровий гранулятор 5, закріплений під стелею башти, висота якої досягає 25 м, а діаметр—16 м, де розбризкується по всьому об'єму башти. Під час падіння сіль охолоджується і підсушується зустрічним повітрям. Утворені гранули падають у бункер 8, з якого потрапляють на транспортер 7. Готову продукцію фасують у паперові п'ятишарові бітумізовані мішки (по 42-48 кг).

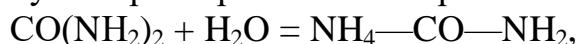
Для удобрення кислих ґрунтів застосовують вапняно-аміачну селітру, яку виготовляють сплавленням NH_4NO_3 з розмеленим вапном або крейдою.

Одностадійний (без випарювання води) спосіб виробництва аміачної селітри ґрунтується на швидкій взаємодії в реакторі під тиском до $4 \cdot 10^5$ Па заздалегідь нагрітих у теплообмінниках NH_3 і 60%-ного розчину HNO_3 . Рідка емульсія після реактора розділяється в сепараторі і плавл, в якому міститься 97 – 98% NH_4NO_3 , подається на гранулювання.

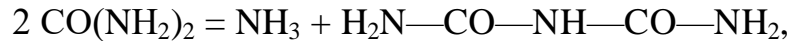
Виробництво карбаміду (сечовини).

Карбамід $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ містить 46,6% N_2 і є найбільш концентрованим азотним добривом, яке повністю засвоюється рослинами. Карбамід застосовують для позакореневого підживлення рослин у вигляді 1%-ного водного розчину і як рідке добриво у вигляді аміак атів, а також при відгодівлі тварин. У шлунку жуйних тварин є мікроорганізми, які з азоту карбаміду і вуглеводнів їжі синтезують білкові речовини, що легко засвоюються. Карбамід є також цінним напівпродуктом для багатьох синтезів, його широко застосовують у фармацевтичній промисловості (снотворні препарати—веронал, бромурал та інші похідні карбаміду), для виробництва сечовиноформальдегідних полімерів, для очищення нафтопродуктів. Карбамід і його похідні застосовують для стабілізації вибухових речовин, у виробництві целулоїду, органічного скла, як заміники щелаку, як висококонцентровані азотні добрива.

Карбамід—тверда речовина, кристалізується у вигляді досить великих, безбарвних, плоских, добре розчинних у воді кристалів. Технічний продукт має білий або жовтуватий колір. При нагріванні його водних розчинів вище 80°C карбамід гідролізує і перетворюється на карбамат амонію:



який в дуже розведеному розчині повністю перетворюється на $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При нагріванні водних розчинів карбаміду одночасно з гідролізом відбувається розкладання його з виділенням NH_3 і утворенням біурету:



який шкідливо впливає на рослини.

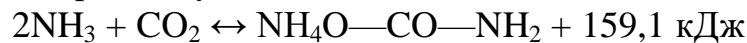
Карбамід мало гігроскопічний і майже не злежується. В сільському господарстві застосовують гранульований карбамід. Кристалічний продукт (марки А і Б) виготовляють для технічних потреб.

Карбамід утворюється при взаємодії CO_2 з великим порівняно з стехіометричним надлишком NH_3 при $185\text{--}200^\circ\text{C}$ і при тиску до $200 \cdot 10^5$ Па. Це оборотний процес, який відбувається за такою схемою:



Процес має дві стадії:

а) утворення карбамату амонію:



б) дегідратація карбамату амонію:



В рідкій фазі дегідратація карбамату амонію прискорюється тому для оптимального виходу карбаміду необхідно, щоб карбамат амонію був у розплавленому стані. Добування карбаміду—це гетерогенний процес у системі Г-Р, що відбувається в кінетичній області. Швидкість його обмежується найбільш повільною стадією карбамату амонію. На рівновагу і швидкість реакції впливають тиск, температура і склад системи. Зі збільшенням тиску вихід карбаміду зростає. Вихід його можна збільшити, застосувавши надлишок NH_3 порівняно із стехіометричним. Надлишок NH_3 запобігає утворенню побічних продуктів гідролізу карбамату і зміщує рівновагу реакції (3) у бік утворення карбаміду.

Сировиною для виробництва карбаміду є рідкий синтетичний аміак і газоподібний діоксид вуглецю (вміст CO_2 близько 95%). Діоксид вуглецю добувають випаленням вапняку або використовують експанзерний газ, який утворюється при очищенні азотоводневої суміші від CO_2 .

Для виробництва карбаміду застосовують дві технологічні схеми. За однією з них процес відбувається при 2 – 4-кратному порівняно з стехіометричним надлишком NH_3 , в результаті чого утворюється розчин карбаміду в NH_3 , який використовують для виробництва складних добрив. За другою схемою надлишок NH_3 порівняно невеликий і утворюється чистий карбамід.

Схему виробництва карбаміду показано на рис 7. Рідкий підігрітий NH_3 подається насосом 1 в колону синтезу 3. Вуглекислий газ, очищений від сірчистих сполук і механічних домішок, компресором 2 подається теж в колону синтезу, де утворюється плав карбаміду приблизно такого складу: 35% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 35% NH_3 , 20% карбамату амонію і 10% води. Його дроселюють і подають у колону дистиляції 4. Після двохкратної дистиляції карбамат амонію розкладається, NH_3 відганяється водяною парою—утворюється 65 –85%-ний розчин карбаміду, який упарюють в апараті 5 і

через збірник 6 подають в грануляційну башту 7. Гази дистиляції, що містять приблизно 56% NH_3 , 32% CO_2 і 12% водяної пари, після розділення повертаються в голову процесу або використовуються для добування аміачної селітри. Карбамід упаковують у багатошарові паперові мішки.