

尿素译文集

上海化工研究院尿素车间译

41.4

化学工业出版社

尿 素 译 文 集

上海化工研究院尿素车间译

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书汇集了国外期刊、专利上有关尿素生产的文献共23篇。选译的文献包括尿素生产工艺流程、设备、材料和腐蚀问题、理论研究三方面内容。

本书可供尿素工厂、设计研究单位的技术人员阅读，也可供大专院校师生参考。

尿 素 译 文 集

上海化工研究院尿素车间译

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $850 \times 1168\frac{1}{32}$ 印张 $7\frac{1}{2}$ 字数199千字印数1—5,250

1979年3月北京第1版1979年3月北京第1次印刷

书号15063·3048 定价0.94元

目 录

尿素生产工艺的趋势	1
新的分离法降低氨的生产成本	14
斯南姆普洛给提氨-尿素联合生产新流程	21
尿素生产的改进	30
尿素的生产方法	41
尿素生产工序的合理化	48
与合成氨生产联合起来的尿素流程	65
合成尿素中未反应物循环方法	73
粒状尿素中缩二脲含量的降低	83
尿素生产中合成工序的改进	88
尿素造粒工艺的进展	97
尿素工厂的材料和腐蚀问题	110
尿素合成塔的腐蚀研究	122
氨基甲酸铵泵	132
$\text{NH}_3\text{-CO}_2$ 系的始沸点测定	138
在合成尿素条件时 $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ 系的相行为	150
在尿素合成条件下 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 系的实验热力学模型	162
尿素合成平衡 (I)	177
尿素合成平衡 (II)	192
$\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 三元系气液平衡	201
尿素- $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 四元系气液平衡	213
关于用 NH_3 和 CO_2 合成尿素的速度常数	221
70~99℃的 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 三元系气液平衡	228

尿素生产工艺的趋势

尿素生产比其他氮肥产品生产的发展要快得多。1970年初，资本主义国家的总生产能力为1974万吨/年^[1]。在1956~1970年的15年，尿素在资本主义国家氮肥品种中所占比率由4%增至20%，预计1977年将占25%，工厂的生产能力为2400~2600万吨/年^[2]，估计到1975年，尿素将成为氮肥的主要品种^[3]。

过去，尿素生产工艺很多，但目前都已经集中到少数最经济的方法上去了。1969年，斯太米卡本、三井东压、蒙特卡提尼—爱迪生和凯米科公司的方法占尿素总生产能力的86%以上^[5]。

其中，起主要作用的只有那些能系统地进行实验研究，有雄厚试验基础，有可能很快将科研成果实现工业化的公司。这些公司将现有设备的单位生产能力提高几倍（到1500吨/日），并根本改进了工艺（应用先进的汽提法，以及大规模的改善溶液循环流程）。在新建和改进厂中，压缩CO₂的活塞式压缩机已被离心式所代替；反应器采用钛和锆的衬里；增大了反应器的单位生产能力；提高了原料的转化率；热量回收达到较高水平；改善了产品质量；生产上用电子计算机自动控制^[6~8]。

从实验到市场销售的整个科研工作的平均期限，目前约为七年^[9]。但从1956~1966年期间的专利^[10]和工业上应用的新成就^[1,6]分析，尿素生产的主要公司的生产周期往往比上述期限短。

由于尿素生产的增加，进而使用范围的扩大^[12]，国外大大加强科研和工程设计工作。

为了阐明尿素生产工艺进一步发展的主要方向，我们分析了1966~1971年发展的专利。简述如下：

合 成 部 分

为了使尿素合成反应的平衡移向生成产品的一侧，建议用无机氰酸盐^[12]、乌洛托品^[13]和有机腈^[14]作添加剂。

专利介绍了强化尿素的合成方法（提高反应器的单位生产能力，保证原料有高的转化率）和提高热量的利用率，为此，建议采用专门控制系统来调节反应器各区的温度和压力^[15,16]。此外，对尿素的二步合成作了某些改进：1. 第一步，在合成压力下，CO₂制成氨基甲酸铵，第二步，脱水^[16~18]；2. 第一步，由新鲜的NH₃和CO₂合成尿素（只在第二步添加碳铵盐循环液），熔融物节流到第二步压力，分离出未转化的NH₃和CO₂，再在第二步使用^[19,20]；3. 冷却第一步出来的熔融物以便冷凝NH₃和CO₂，在第二步进一步转化^[21]。

有趣的是在向通有NH₃流的反应器中加入氧^[22]，或者向原料中加入少量氮氧化物^[23]可防止设备腐蚀。有专利发表了新的防腐结构材料：锆合金^[24]、铁素体铬钢^[25]、铬镍钼钢^[26]。

未转化反应物的回收

未反应物的分离 所进行的改进工作主要是在较高温度和压力下分离尿素合成熔融物的方法，以便降低进反应器前的混合物中H₂O:CO₂（重量）的克分子比，并有效地利用蒸馏气体的冷凝热。

为了分离含少量CO₂的过剩NH₃，将合成熔融物加入分离器，分离器的压力介于合成压力和蒸馏压力之间^[27~30]。

在高温蒸馏时，为了尽可能地减少尿素的水解和生成缩二脲，设计了快速薄膜预热器^[31~33]。

强化蒸馏和缩短混合物在高温区停留时间的另一方法是用各种汽提剂汽提熔融物：如NH₃^[27,32,34~37]^[19,34,35,38,39]，CO₂或惰性气体^[31,40~42]（对尿素合成系统而言）。汽提分二个区：第一区为氨，第二区为CO₂或第一区为NH₃或CO₂，第二区为惰性气体^[41]。

研制了一些独特的方法以分离反应器出来的熔融物，此方法

就是用烷属烃、链烯烃类化合物^[44]和其他络合剂^[45]使和尿素合成成品体加成物。加成物分解后,原化合物返回熔融物分离区。

将反应器出口的熔融物冷却,并结晶出氨基甲酸铵,这一方法^[46]看来是可行的。氨基甲酸铵晶体在沉淀器中沉淀,而尿素从溶液中分离出来。

要是用液氨处理尿素合成熔融物,则生成分层的液体溶液,上层富含尿素。下层富含氨基甲酸铵^[11]。此时,从上层溶液分离出尿素,再将下层溶液返回合成区^[47]。

NH₃和CO₂的再循环 在考虑未反应的NH₃和CO₂再循环的新方法中,要特别注意保证W值最小。

为了降低蒸馏气中水的含量,在绝热节流后(精馏前),进行气液分离^[48-50]。

防止系统中缩二脲积聚的主要方法是向合成区加入部分结晶后的母液。用它吸收蒸馏气体,以减少从系统外补充水的需要量^[51,52]。为此,在薄膜喷雾吸收器中吸收蒸馏气体^[53];吸收水用量极少,然后将溶液和未吸收的气体分开压缩,再在高压下重新混合^[52];不用碳铵盐溶液,而制备氨基甲酸铵在氨水中的悬浮循环液^[54,55]。

在惰性气体洗涤器吸收氨的系统中,如果用碳铵盐溶液作吸收剂或用液NH₃作冷却剂,就可以减少水的耗用量^[57]。

降低W值最有效的方法之一是精馏碳铵盐溶液,关于此法的应用可分以下几组: i. 碳铵盐溶液从低压段加入高压蒸馏塔^[40,51,58]; ii. 碳铵盐溶液从低压段压缩,进一步精馏,再将气体流加入高压吸收器^[48,59]; iii. 在合成压力下精馏碳铵盐溶液,同时将气体流加入反应器^[19]。

我们以前叙述过有关改善溶液循环系统的较详细的方法^[60]。

近几年来,关于改进气体循环工业法合成尿素方面的专利几乎没有,包括蒸馏气体的分离。但是,将热的混合气绝热压缩到合成压力进行循环的原则,虽然暂时尚未用于生产,却仍然受到重视^[24]。此法由于有效地利用绝热压缩气体的热量,所以完全

可能降低电能消耗。上述方法的特点如下：i. 由于与蒸馏气的压缩流混合，加热了新鲜 NH_3 和 CO_2 ^[61]；ii. 通过与低压段气体的压缩流混合，加热了高压段的熔融物^[62]；iii. 用气体的压缩热过热反应器中得到的水蒸汽，并用它作能源，以传动压缩机^[63]；iv. 在节流时，用反应物的膨胀功压缩气体^[64]；v. 向低压蒸馏气体直接添加新鲜 CO_2 ^[65]或预先将其用作汽提剂^[38]；vi. 向高压蒸馏气体添加新鲜 CO_2 ，混合气压缩到 $P \geq 140$ 公斤/厘米²再冷凝，并利用其热量^[66]。

降低电能消耗

前面已经讲过某些回收热量和降低电耗的方法与强化合成和蒸馏过程有密切关系。这里将专门介绍降低电耗的专利。

为了充分利用热能，将原料和循环物料在加入反应器以前在热交换器中混合，并利用其热量预热送去蒸馏的节流熔融物^[67]，或制蒸汽^[18]。在后一情况下^[18]，为了提高混合器入口处的液、气重量比，将部分熔融物由反应器送返该处。

反应器来的热量用于加热蒸馏前的节流熔融物^[19,68]，加热循环于合成区与蒸馏区之间的热载体^[69]（油，金属熔体），还用于制蒸汽^[15]。

极大多数专利是利用高压蒸馏气体的冷凝热进行低压段蒸馏^[28,49,51,53,70~74]；浓缩尿素溶液^[41,75]，用其制蒸汽^[27]以传动压缩机^[76]；予热和蒸发新鲜氨^[77]，予热进入高压蒸馏塔之前的低压碳酸盐溶液^[51]，予热进反应器前的原料，以便回收温度差值较高的热量^[78]。

为了提高氨基甲酸铵生成热的利用率和降低压缩二氧化碳所需的能量，在吸收之前向蒸馏气体中加入部分新鲜 CO_2 ^[66,70,71,73,79,80]。

新鲜 NH_3 和返回氨混合，利用返回氨的冷凝热达到预热^[39,81]，这时，返回 NH_3 是从合成熔融物加压蒸馏^[81]或分离^[30]时得到的。

以节流的料流喷射低压料流的原理由于可降低电耗和具有其他许多优点（如投资和操作费用的减少）^[82]，而能得到应用。喷射器在尿素生产中的用途列于表 1。

表 1 喷射器在尿素生产中的用途

工 作 流	喷 射 流	混 合 流	文 献
由反应器来的熔体制 NH ₃ 合成气	低压蒸馏气体	去高压蒸馏区	[72,83]
新鲜NH ₃ 碳酸盐液	高压蒸馏气体	去NH ₃ 和CO ₂ 吸收区	[84]
新鲜NH ₃ 和CO ₂	制氨合成气	去CO ₂ 吸收区	[85]
新鲜NH ₃ 和CO ₂	高压蒸馏气体	去反应区	[34,86,87]
新鲜的液态CO ₂	碳酸盐溶液	去反应区	[35,66]
新鲜NH ₃	高压蒸馏气体	去气体冷凝区	[79]
高压蒸馏气体	低压蒸馏气体	去高压冷凝区	[77]
高压蒸馏气体	低压蒸馏气体	去冷凝吸收区	[88]
高压蒸馏气体	低压碳酸盐液	去冷凝吸收区	[89]
高压蒸馏气体	低压蒸馏气体	去生产铵盐	[90]
碳酸盐液或其他盐类如 NH ₄ NO ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄ 等	低压蒸馏气体	去高压蒸馏气体分离区	[91]
尿素溶液	惰 性 气 体	去蒸发设备	[41]
	二 次 蒸 汽	去冷凝器	

从溶液中分离尿素及其 商品质量的改进

从溶液中分离尿素，在所有专利中叙述了尿素水溶液在惰性气流^[41,92~94]，以及在NH₃或CO₂^[95]气流中的浓缩过程；设计了膜式蒸发器^[92,96]和其他类型蒸发器^[97]的蒸发装置。

为了避免随二次蒸汽带出氨和尿素及防止下水污染，将蒸汽-气体混合气进行精馏^[98]或对下水进行热处理，以使尿素水解^[99]。

关于结晶结构已在很多专利中^[93,94,100]提到过。为制取粗粒晶体，向原溶液中添加可溶性蛋白质和表面活性剂的混合物^[101]，缩二脲或氰尿酸^[102]、缩三脲、甲酰胺、三聚氰酸-酰胺^[103]、碳酸胍、纤维素衍生物^[104]。

作为强化离心分离作用的简单方法，提出了予先用斜筛使尿素悬浮物进行增稠^[105]，增稠后，结晶密度较高的悬浮物进行离心分离，而将澄清液返回结晶器。

专利中叙述了改进各种造粒方法的措施，如利用螺杆^[106]、转动的环面^[107]、转鼓^[108]和带多孔底的室^[109]。有些专利中^[110]介绍了各种尿素熔融器结构，荷兰的造粒方法^[111]能制二种粒度的颗粒，平均粒径比为1:2。为了最大限度地降低成品中水分，根据美国的方法^[112]必须使熔融尿素的液滴在空气中硬化而无显著过冷。这点尤其主要，因为通常由于熔融尿素易于过冷，不得不将颗粒在空气中的飞行高度提高20%以上。

在尿素熔融区和造粒区，由于采用了石油或其他不溶解尿素的惰性液体作冷却剂^[113]，所以热交换效率高，而且可以调节。

质量的改进 根据目前尿素的生产水平已能制取各种商品，满足不同用户的需要。尿素的防结块和缩二脲杂质含量的标准化任务已属顺利解决^[6]。但是创造一些切实可行的改进尿素质量的新方法，具有重大的经济效果，所以急待解决。

最重要的方向是寻求尿素的廉价稳定剂及其在土壤中的溶解速度调节剂。随着农业实行大规模的化学化，肥料的分解和溶淋必然会导致环境和水池的污染。采用各种添加物和涂料后，可以局部或全部消除这种现象。

表2概括了尿素生产中改进商品性质的方法。

尿素和氨联合生产 尽管尚未工业化，但很多公司对它非常重视。如果尿素可以同氨联产，两个生产工艺同时都能简化，并能缩减投资和电耗。但是不能不考虑联产所带来的缺点。例如，当初半循环将尿素和硝铵的生产硬性结合在一起，所以竞争不过其他方法，已被全循环流程所淘汰。

目前，专利载述了各种联产尿素和氨的方法。

建议用加压深冷^[156]或用水、氨水、碳铵盐和尿素溶液吸收的方法，从制氨用的合成气中分离二氧化碳。吸收过程是低压^[157]或高压（直到合成尿素的压力）^[158~163]下进行。根据所介

绍的方法^[164]在吸收CO₂后,使合成气中所含的一氧化碳催化氧化为CO₂,再重新吸收。

表 2 改善商品尿素性质的方法

降低缩二脲含量	防 结 块	改进商品性质的其他方法
用尿素的饱和水溶液 萃取缩二脲 ^(114,117) 用氨处理 蒸馏区的合成熔体 ⁽³²⁾ 溶液 ^(116,118) 熔融物 ^(114,119)	加脂肪酸或酯 ⁽¹¹⁵⁾ 甲醛 ^(126,127) 聚乙烯醇聚合物 ⁽¹²⁸⁾ 乌洛托品 ⁽¹²⁹⁾ 硅酮化合物 ⁽¹³⁰⁾ 含烷属烃杂质的矿物油 ⁽¹³¹⁾ 聚羟基丙烯 ⁽¹³²⁾ 乙醛和酮 ⁽¹³³⁾ 聚合树脂 ⁽¹³⁴⁾ 粘土,滑石粉,蛭石 ⁽¹³⁵⁾ 高分子量水溶性物 ⁽¹²⁶⁾ ,表面活性剂 ^(126,136) 长碳链有机酸并进一步与高岭土或赭石混合 ⁽¹³⁷⁾	为使在土壤中缓溶和稳定,添加或涂覆醌和酞 ⁽¹⁴⁴⁾ ,硼砂和18胺 ⁽¹⁴⁵⁾ ,低羧酸胺 ⁽¹⁴⁶⁾ ,氮川三乙腈 ⁽¹⁴⁷⁾ ,吡啶3-磺酸和间羟基氯化物 ⁽¹⁴⁸⁾ ,弱酸铵盐 ⁽¹⁴⁹⁾ 无机酸混合物中的脂族乙醛 ⁽¹⁵⁰⁾ ,固态碳氢化合物,如石蜡或蜡 ⁽¹⁵¹⁾ 硫 ⁽¹⁵²⁾
母液的再循环去反应器 ^(51,58,115,120,121) 去用氨吹洗的高压蒸馏区 ⁽¹²²⁾	与石蜡 ⁽¹³⁸⁾ 或脂环族酮 ⁽¹³⁹⁾ 生成尿素加成物,再分解加成物和尿素造粒	涂覆或添加淀粉 ⁽¹⁵³⁾ ,四环素 ⁽¹⁵⁴⁾ (以喂养牲畜)
只熔融部分尿素,熔体中的晶体悬浮物 ⁽¹²³⁾ 变成颗粒状	短时间加热颗粒以便只熔化其表面 ⁽¹⁴⁰⁾	用含微量元素 ⁽¹⁵⁵⁾ 的尿素饱和液处理颗粒以提高农业化学效应
NH ₃ 溶解在熔融物中再从溶液中结晶出尿素 ⁽¹²⁴⁾	带空气体进入造粒区 ⁽¹⁴¹⁾ ,晶体用筛子筛分 ⁽¹⁴²⁾ ,在接近熔点的温度下,用水蒸汽搅拌尿素层,再用惰性气体吹洗 ⁽¹⁴³⁾	

采用极稀的氨液^[165]吸收CO₂,以免合成气被氨污染。

为了分离氨合成塔出口的N₂、H₂和NH₃混合气,用水、碳酸盐或尿素溶液吸收氨;吸收物送往尿素合成区^[166]或用其吸收合成气中的CO₂^[158]。有一个吸收剂再生方案^[167]是用惰性气体吹出溶液中的NH₃,然后将混合气用作蒸馏区的汽提剂。

有些专利^[161,168]认为可直接在尿素合成区使合成气中的CO₂转化。初看起来,最简单的解决办法^[168]是合成气形式的CO₂和由氨合成塔排出的N₂、H₂和NH₃混合气直接加入尿素合成塔,使CO₂和NH₃进行反应。但因转化率低(由于在合成区存在大量惰性物质)而不可能实现这一设想^[169]。

氨合成塔出口反应物节流（以便从混合气中分离 N_2 和 H_2 ）所产生的能量，可用于压缩送到尿素反应器中的液氨^[170]。

很多专利^[157,162,171]提出利用合成气的热量在蒸馏区加热熔融的合成尿素。

联产 NH_3 和尿素时，还可进一步将各种气流用作蒸馏阶段的汽提剂。在尿素的合成压力^[160]或者在较低压力下^[159]，用脱除 CO_2 的合成气汽提熔融物也可采用未脱 CO_2 的合成气吹洗^[84,171]。专利中^[172]介绍的方法规定，先用合成气，然后用前段吸收了 NH_3 和 CO_2 后的气流分两段吹洗。

最后必须指出，由 NH_3 和 CO_2 合成尿素的巴柴洛夫反应^[11]仍是所有工业路线的唯一基础。但是由 CO 和 NH_3 合成尿素的方法^[173]还有一定价值，也许将来可望发展。

参 考 文 献

1. Н. Н. Ромашова, А. С. Морозова, Хим. пром-сть за рубежом, № 7, 32 (1971).
2. K. Schmidt, Chem. Ind., 22, № 4, 222 (1970).
3. Т. Р. Hignett, Тезисы доклада на 2-м межрегиональном симпозиуме по удобрениям, Киев, 1971.
4. Chem. a. Eng. News, 48, № 31, 16 (1970).
5. Т. Оцукa, Japan Chem. Ind. Assoc. Monthly, 22, № 7, 412 (1969).
6. Г. Л. Рабинович, Технология мочевины и удобрений на ее основе, ч. 1, ВИНТИ, 1971.
7. Материалы 2-го межрегионального симпозиума по удобрениям, Киев—Нью-Дели, 1971.
8. Chem. a. Eng. News, 45, № 13, 26 (1967); Т. Jojima, Т. Sato, The Second National Convention for Petroleum Industry during October 4—9, Lima (Peru), 1970; А. Т. Прадхан, М. Г. Рао, Chem. Age India, 21, № 2, 148 (1970); Э. М. Мончарж, В. И. Кучерявый и др., Хим. пром-сть, № 12, 905 (1971).
9. Р. Б. Дауранов, Вопросы изобретательства, № 5, 46 (1969).
10. Л. Н. Альтшулер, В. И. Кучерявый, Хим. пром-сть, № 1, 45 (1968).
11. В. И. Кучерявый, В. В. Лебедев, Синтез и применение карбамида, «Химия», 1970.
12. Пат. США 3539627, 1970.
13. В. И. Кучерявый и др., авт. свид. 199142; Бюл. изобрет., № 15 (1967).

14. Япон. пат. 9932, 1970.
15. Япон. пат. 11325, 1971.
16. Пат. ФРГ 2026608, 1970; франц. пат. 2051080, 1971.
17. Пат. США 3270051, 1966; франц. пат. 1519408, 1968; англ. пат. 1160030, 1969; пат. ФРГ 1643065, 1971.
18. Япон. пат. 14887, 1971.
19. Франц. пат. 1573707, 1969; пат. США 3549701, 1970; англ. пат. 1217560, 1970; япон. пат. 19886, 1970.
20. Англ. пат. 1124547, 1968; япон. пат. 5208, 1969, 18970, 1971; пат. ФРГ 1643092, 1971; пат. США 3607937, 1971.
21. Пат. ФРГ 1908355, 1969; англ. пат. 1214591, 1970; франц. пат. 2004202, 1970; япон. пат. 16963, 1971.
22. Пат. США 3574738, 1971.
23. Пат. ФРГ 1800755, 1808097, 1970.
24. Франц. пат. 1356620, 1964; англ. пат. 1046271, 1966; пат. США 3207149, 3236888, 1966; пат. ФРГ 1443601, 1969.
25. Япон. пат. 30254, 1969; 38812, 1970.
26. Франц. пат. 1536828, 1968; англ. пат. 1153107, 1969, 1192044, 1970.
27. Япон. пат. 29739, 1968; англ. пат. 1098371, 1968; пат. ФРГ 1493038, 1969.
28. Франц. пат. 1507994, 1967; пат. США 3527799, 1970.
29. Япон. пат. 21567, 1971.
30. Франц. пат. 1581794, 1969; англ. пат. 1217219, 1970; пат. США 3573173, 1971; япон. пат. 19614, 1971.
31. Пат. ФРГ 2015781, 1970; франц. пат. 2042135, 1971
32. Пат. ФРГ 1518468, 1969; пат. США 3471558, 1969; япон. пат. 15726, 1970.
33. Франц. пат. 1534669, 1968, 1576811, 1969; пат. ФРГ 1518466, 1969; англ. пат. 1184004, 1970; пат. США 3514484, 1970.
34. Франц. пат. 1572656, 1969; англ. пат. 1181039, 1970; япон. пат. 19937, 1971.
35. Франц. пат. 1560985, 1969; англ. пат. 1188051, 1970; U. Z a r d i, F. O r t u, Hydrocarb. Proc., 49, № 4, 115 (1970).
36. Итал. пат. 684929, 1965; англ. пат. 1031528, 1966; пат. ФРГ 1468628, 1969.
37. Пат. США 3470247, 1969, 3530180, 1970; англ. пат. 1196657, 1970; япон. пат. 20377, 1971.
38. Франц. пат. 1513872, 1968; англ. пат. 1129787, 1968; пат. ФРГ 1618730, 1971.
39. Пат. СССР 190290, 1966; пат. США 3356723, 1967; япон. пат. 38813, 1970; пат. ФРГ 2042574, 1971; франц. пат. 2056850, 1971.
40. Япон. пат. 18286, 1969.
41. Д. М. Горловский, В. И. Кучерявый и др., авт. свид. 244332; Бюл. изобрет., № 18 (1969).
42. Пат. США 3281464, 1966, 3390058, 1968; франц. пат. 1435683, 1966, 2026261, 1970, 2065166, 1971; англ. пат. 1071929, 1967, 1124868, 1968, 1147734, 1969; япон. пат. 26770, 1967, 15015, 1970; пат. ФРГ 1493261, 1969, 1962862, 1970. 2050903. 1971.

43. Франц. пат. 1566041, 1969; англ. пат. 1185944, 1970; швейц. пат. 498811, 1970; пат. США 3607938, 1971; япон. пат. 12, 1971.
44. Франц. пат. 1505645, 1967; япон. пат. 17968, 1967; англ. пат. 1115606, 1968; пат. США 3514483, 1970.
45. Франц. пат. 1571861, 1969.
46. Япон. пат. 16965, 1971.
47. Япон. пат. 16964, 1971.
48. Пат. ФРГ 1568879, 1970.
49. Япон. пат. 9534, 1968; англ. пат. 1134849, 1968; пат. ФРГ 1618189, 1970.
50. Итал. пат. 656630, 1963; пат. ФРГ 1241436, 1967.
51. Франц. пат. 1540732, 1968; англ. пат. 1148991, 1969; пат. США 3506710, 1970; япон. пат. 39086, 1970.
52. Франц. пат. 2013682, 1970.
53. Итал. пат. 665049, 1964; пат. ФРГ 1468245, 1971.
54. Пат. ФРГ 1443529, 1968.
55. Итал. пат. 673192, 1964; франц. пат. 1364452, 1964, 1538285, 1968; пат. США 3378585, 1968; пат. ФРГ 1277841, 1968, 1518582, 1969; япон. пат. 11288, 1970.
56. Франц. пат. 1450473, 1966.
57. Франц. пат. 2011147, 1970; англ. пат. 1233989, 1971; пат. США 3620031, 1971.
58. Япон. пат. 41373, 1970.
59. Франц. пат. 1519146, 1968; япон. пат. 41374, 1970.
60. Д. М. Горловский, В. И. Кучерявый и др., Хим. пром-сть, № 8, 601 (1972).
61. Итал. пат. 710227, 1966; пат. ФРГ 1443623, 1968.
62. Франц. пат. 1498842, 1967; пат. США 3301897, 1967; англ. пат. 1121900, 1968; пат. ФРГ 1568348, 1970.
63. Англ. пат. 1032440, 1966; пат. США 3232985, 1966.
64. Д. М. Горловский, В. И. Кучерявый и др., авт. свид. 237878; Бюл. изобрет., № 9 (1969).
65. Франц. пат. 1495724, 1967; англ. пат. 1108430, 1968; пат. США 3370090, 1968; пат. ФРГ 1568336, 1970.
66. Д. М. Горловский, В. И. Кучерявый и др., авт. свид. 255934; Бюл. изобрет., № 15 (1970).
67. Япон. пат. 17670, 1970.
68. Англ. пат. 1110280, 1968; пат. США 3446601, 1969; пат. ФРГ 1493228, 1969; голл. пат. 132130, 1971.
69. Англ. пат. 1106024, 1968; пат. США 3406201, 1968.
70. Пат. ФРГ 1618636, 1971.
71. Франц. пат. 1508004, 1967.
72. Англ. пат. 1131906, 1968; пат. США 3531521, 1970; япон. пат. 37766, 1970.
73. В. И. Кучерявый и др., авт. свид. 251571; Бюл. изобрет., № 28 (1969).
74. Пат. США 3090811, 1963, 3347915, 1967; пат. ФРГ 1443164, 1968, 1468217, 1971; япон. пат. 18285, 1969, 11009, 1971; пат. СССР 285641, 1970.
75. Франц. пат. 1434858, 1966, 1602749, 1971; англ. пат. 1091925, 1967; пат. США 3366682, 1968; пат. ФРГ 1493212, 1969.

76. Япон. пат. 17669, 1970.
77. Франц. пат. 1541273, 1968; англ. пат. 1153110, 1969; пат. США 3436317, 1969; япон. пат. 18284, 1969; пат. ФРГ 1668732, 1971.
78. Пат. США 3579636, 1971.
79. Д. М. Горловский, В. И. Кучерявый и др., авт. свид. 265106; Бюл. изобрет., № 27 (1970).
80. Франц. пат. 1491404, 1967; англ. пат. 1173165, 1969; пат. США 3544628, 1970.
81. Япон. пат. 19936, 1971.
82. В. С. Гаврилов и др., Циркуляционные газоструйные компрессоры и их применение в азотной пром-сти, ОНТИ ГИАП, 1969.
83. Франц. пат. 1450899, 1966; пат. США 3357901, 1967; англ. пат. 1116080, 1968; пат. ФРГ 1493268, 1969.
84. Д. М. Горловский, В. И. Кучерявый и др., авт. свид. 233653; Бюл. изобрет., № 3 (1969).
85. Д. М. Горловский, В. И. Кучерявый и др., авт. свид. 240702; Бюл. изобрет., № 13 (1969).
86. Д. М. Горловский, В. И. Кучерявый и др., авт. свид. 245076; Бюл. изобрет., № 19 (1969).
87. Пат. ФРГ 1094730, 1961; швейц. пат. 370762, 1963.
88. Д. М. Горловский, В. И. Кучерявый и др., авт. свид. 205009, 205010; Бюл. изобрет., № 23 (1967).
89. Пат. США 3147304, 1966.
90. Пат. ФРГ 1081447, 1960; пат. США 3053891, 1962.
91. Пат. США 3038285, 1962; пат. ФРГ 1257769, 1968.
92. Пат. США 3491821, 1970.
93. Англ. пат. 1194218, 1970.
94. Франц. пат. 1539371, 1968; пат. США 3585237, 1971.
95. Пат. ФРГ 1248639, 1967.
96. Англ. пат. 1235055, 1971.
97. Англ. пат. 926781, 1963; пат. ФРГ 1255099, 1967; франц. пат. 1553248, 1967.
98. М. А. Рохумяги, авт. свид. 297634; Бюл. изобрет., № 10 (1971).
99. В. И. Кучерявый и др., авт. свид. 186891, Бюл. изобрет., № 19 (1966); авт. свид. 239863, Бюл. изобрет., № 11 (1969).
100. Япон. пат. 25183, 1967; 14929, 1969.
101. Япон. пат. 27331, 1971.
102. Англ. пат. 1148572, 1969.
103. Англ. пат. 1148573, 1969.
104. Япон. пат. 4094, 1969.
105. Япон. пат. 19935, 1971.
106. Пат. ФРГ 1259328, 1968.
107. Англ. пат. 1069454, 1967.
108. Англ. пат. 1073514, 1967; пат. США 3299132, 1967.
109. Франц. пат. 2026900, 1970.
110. Англ. пат. 1096577, 1967; япон. пат. 12333, 1968, 39010, 1970; пат. ФРГ 1493209, 1969; пат. США 3594416, 1971.
111. Пат. ФРГ 1919484, 1969.
112. Пат. США 3450804, 1969.

113. Пат. США 3308212, 1967, 3446877, 1969; швейц. пат. 464176, 1968.
114. Итал. пат. 719348, 1966; англ. пат. 1052915, 1966; пат. ФРГ 1288590, 1969; япон. пат. 9731, 1970.
115. Пат. США 3255246, 1966.
116. Англ. пат. 1158195, 1969; пат. ФРГ 1618926, 1971.
117. Франц. пат. 1480235, 1966; пат. США 3251879, 1966; япон. пат. 5730, 1968; англ. пат. 1113828, 1968.
118. Итал. пат. 650475, 1962.
119. Итал. пат. 659967, 1964; пат. США 3287407, 1966; пат. ГДР 44383, 1966; пат. ФРГ 1468229, 1970.
120. Англ. пат. 1047954, 1966; пат. США 3317601, 1967; пат. ФРГ 1299295, 1969.
121. Пат. США 3232984, 1966; франц. пат. 1539358, 1968; англ. пат. 1141419, 1969; япон. пат. 22531, 1970.
122. Франц. пат. 1531283, 1968.
123. Пат. ФРГ 2026373, 1970; франц. пат. 2048809, 1971.
124. Пат. США 3211788, 1965.
125. Пат. ФРГ 1227444, 1966.
126. Япон. пат. 26795, 1968; 19686, 1970.
127. Франц. пат. 1557853, 1969; пат. ФРГ 1900128, 1969; англ. пат. 1212661, 1970.
128. Англ. пат. 1217106, 1970; пат. ФРГ 1916089, 1971.
129. Англ. пат. 1049464, 1966.
130. Пат. ФРГ 1767304, 1971.
131. Франц. пат. 2030228, 1970; пат. ФРГ 2002824, 1970.
132. Англ. пат. 1201817, 1970.
133. Пат. США 3290371, 1966.
134. Пат. США 3544297, 1970.
135. Пат. США 3558299, 1971.
136. В. И. К у ч е р я в ы й и др., авт. свид. 247325; Бюл. изобрет., № 22 (1969).
137. Пат. США 3535376, 1970.
138. Япон. пат. 24568, 1971.
139. Англ. пат. 1180393, 1970; пат. США 3534097, 1970.
140. Франц. пат. 88242 /1339400, 1965; пат. США 3322827, 1967; англ. пат. 1073515, 1967; пат. ФРГ 1235288, 1967, 1443969, 1969, 1518940, 1969.
141. Англ. пат. 1220826, 1971.
142. Пат. США 3378584, 1968.
143. Пат. США 3287408, 1966.
144. Англ. пат. 1142245, 1969.
145. Англ. пат. 1151813, 1969.
146. Пат. США 3299133, 1967.
147. Пат. США 3427144, 1969.
148. Пат. США 3547614, 1970.
149. Япон. пат. 11010, 1971.
150. Япон. пат. 25184, 1967.
151. Франц. пат. 1519208, 1968; пат. США 3388989, 1968; L'officiel des plast et du caoutch, 18, № 27, 266 (1971).
152. Пат. США 3295950, 3313613, 3313615, 1967; Agricultural Chemicals, 25. № 9. 10 (1970).

153. Англ. пат. 1201934, 1970.
154. Пат. США 3531563, 1970.
155. В. И. К у ч е р я в ы й и др., авт. свид. 265123; Бюл. изобрет., № 10 (1970).
156. Пат. США 3406200, 1968; пат. ФРГ 1418971, 1968.
157. Франц. пат. 1489778, 1967; пат. США 3349126, 1967; англ. пат. 1104710, 1968.
158. Пат. ФРГ 1907025, 1969.
159. Пат. ФРГ 1903117, 1969; англ. пат. 1219554, 1971; япон. пат. 14886, 1971.
160. Пат. ФРГ 1814480, 1969; франц. пат. 1597818, 1970.
161. Франц. пат. 2038045, 1971.
162. Япон. пат. 12245, 1967; англ. пат. 1108409, 1968.
163. Франц. пат. 1494555, 1967; пат. США 3303215, 1967, 3372189, 1968; англ. пат. 1098508, 1968; пат. ФРГ 1468732, 1968, 1493260, 1969; швед. пат. 310666, 1969.
164. Франц. пат. 2004056, 1969; пат. ФРГ 1913122, 1969; англ. пат. 1207924, 1970.
165. Франц. пат. 2034012, 1970.
166. Пат. ФРГ 1816099, 1969; франц. пат. 1602157, 1970; пат. США 3607939, 1971; англ. пат. 1246660, 1971.
167. Пат. ФРГ 1816098, 1969; франц. пат. 1602156, 1970; англ. пат. 1247060, 1971; япон. пат. 22011, 1971.
168. Пат. США 3310376, 1967.
169. Пат. США 3371115, 1968; франц. пат. 2065999, 1971; пат. ФРГ 2049891, 1971.
170. Пат. ФРГ 1443541, 1968.
171. Англ. пат. 1160980, 1969; пат. ФРГ 1668216, 1971.
172. Франц. пат. 2004068, 1969; пат. ФРГ 1913121, 1969; англ. пат. 1207923, 1970.
173. Итал. пат. 653545, 1963; англ. пат. 1060781, 1967; пат. ФРГ 1232572, 1967, 1443004, 1969, 1805558, 1970; япон. пат. 2012, 1970, 35048, 1970.

译自: Химическая Промышленность 1973 №4 33~